THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

PAR

BAILLES François

1er THESE. "Contribution à l'étude de la préparation et des propriétés des alkyl - 2 hydroxyéthyl - 1 imidazolines."

2e THESE. Propositions données par la Faculté.
"Application de méthodes physiques à l'étude structurale des agents de surface non-ioniques."

Soutenues le 1 Juin 1967 devant la Commission d'examen.

M. M. WIEMANN Président
MAITTE, **PAQUOT** } Examinateurs

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

PAR

BAILLES François

1er THESE. "Contribution à l'étude de la préparation et des propriétés des alkyl - 2 hydroxyéthyl - 1 imidazolines."

2e THESE. Propositions données par la Faculté.
"Application de méthodes physiques à l'étude structurale des agents de surface non-ioniques."

Soutenues le 1 Juin 1967 devant la Commission d'examen.

M. M. WIEMANN Président

MAITTE
PAQUOT } Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEURS

JANVIER 1967

Le Doyen .....M. ZAMANSKY

GRASSE	T	Evolution des êtres organisés	Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
PREVOST	T	Chimie organique	THELLIER	T	Physique du Globe
WYART	T	Minéralogie & cristallographie	PONCIN	T	Mécanique générale
TEISSIER	T	Zoologie	DUBREIL	T	Arithmétique & Théorie des nombres
AUGER	T	Physique quantique & relativité			
MONNIER	T	Physiologie générale			
PIVETEAU	T	Paléontologie	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
ROCARD	T	Physique E.N.S.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CARTAN	T	Mathématiques E.N.S.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie
LAFFITTE	T	Chimie générale			
N.L....	T	Géométrie supérieure	TRILLAT		Microscopie & diffraction électronique
COULOMB	T	Physique du globe	WIEMANN	T	Chimie organique & structurale
			VASSY	T	Physique de l'atmosphère
CHRETIEN	T	Chimie minérale	DESTOUCHES	T	Théorie physique
BOCQUET	T	Zoologie	AMIEL	T	Chimie générale
KASTLER	T	Physique E.N.S.			
EPHRUSSI	T	Génétique	J.P.MATHIEU	T	Physique optique
GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM	COUTEAUX	T	Cytologie
LUCAS R.		Recherches physiques	CHOQUET	T	Théorie des fonctions &topologie
THOMAS A.T.		Biologie	FELDMANN	T	Biologie végetale marine.
MORAND	T	Physique enseignement	JOST	T	Physiologie comparée
SOLEILLET	T	Physique CPEM	FORTET	T	Calcul des probabilités &physique mathématiques
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel & intégral
DRACH	T	Biologie maritime	CHOUARD	T	Physiologie végétale
QUENEY	T	Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)
GALLIEN	T	Embryologie	BRELOT	T	Analyse supérieure

EICHHORN T Botanique

BENARD T Chimie appliquée

DUGUE T Statistique mathématique

SOULAIRAC T Psychophysiologie

ULRICH T Physiologie végétale appliquée

KIRRMANN T Théories chimiques

CHADEFAUD T Botanique

Mlle LE BRETON T Physiologie de la nutrition

LELONG T Application de l'analyse à la géométrie

DEVILLERS T Anatomie comparée

EHRESMANN T Topologie algébrique

FRANÇON T Physique SPCN

GLANGEAUD T Géographie physique, géologie dynamique

GODEMENT T Mathématiques MGP

PISOT T Technique mathématiques de la physique

ROCH T Géologie

SCHATZMANN T Astrophysique

TERMIER T Géologie générale

ZAMANSKY T Mathématiques générales

LENNUIER T Physique M.G.P.

ROUTHIER T Géologie appliquée

Mme TONNELAT T Physique théorique

DIXMIER T Mathématiques M.P.C.

SOUCHAY T Chimie générale

AIGRAIN T Electrotechnique

BRUSSET T Chimie systématique

LEVY T Physique théorique des hautes énergies

Mme CHAIX T Chimie biologique

Mme HUREL PY T Biologie végétale CPEM

PANNETIER T Chimie générale I

NORMANT T Synthèse organique

YVON T Théories physiques

COTTE T Physique électricité

DUBOIS J.E. T Chimie organique phys

LAMOTTE T Zoologie E.N.S.

OLMER T Energétique générale

GAUTHIER T Mécanique appliquée

BARCHEWITZ T Chimie physique

BROSSEL T Physique atomique

BUSER T Physiologie comparée

CAMUS T Physiologie végétale

CURIEN T Minéralogie & cristallographie

POSSOMPES T Zoologie

PULLMANN T Chimie quantique.

TEILLAC T Physique nucléaire & dioactivité

VILLE T Econométrie

FREYMANN T Recherches physiques

ROLLET T Chimie minérale

Mlle JOSIEN T Chimie SPCN

CHEVALLEY T Géométrie algébriques théorie des groupex

GERMAIN T Mécan.Théo.des fluide

LUCAS G. T Géologie

ALLARD T Chimie physique

BERTHELOT T Physique des particul fondamentales

BRICARD T Météorologie

Mme ALBE-FESSARD T Psycho-physiologie

M. JULIA T Etude des molécules turelles complexes

MAGAT T Physico-chimie des rements

MONOD T Chimie du métabolisme

BRUN T Mécanique des fluides I

Mme DUBREIL T Mathématiques(Agrégation)

Mme LELONG T Mathématiques II E.N.S.

BELLAIR T Géologie S.P.C.N.

BOUISSIERES T Radiochimie

Mme COUTURE T Thermidynamique & mécanique

FRANC BIOlogie animale CPEM

SCHNELL T Botanique tropicale

STOLKOWSKI T Physiologie générale

ACHER T Chimie biologique

BAUDOIN T Biologie animale CPEM

BEAUMONT Biologie animale SPCN

BLAMONT Géophysique ionosphère

BOUREAU T Botanique

CURIE D. Physique MGP

DURAND DELGA T Géologie

HELLER T Physiologie végétale

TORTRAT T Calcul des probabilités

CAILLEUX T Géologie SPCN

MAGNAN T Physique électricité

DAUDEL T Mécanique ondulatoire

Mme CHOQUET BRUHAT T Mécanique analytique & mécanique céleste

Mlle VEIL T Physiologie générale

LWOFF T Microbiologie

SIESTRUNCK T Mécan.Phys.& expérimentale

CABANNES T Mécanique théorique

CAIRE T Géographie physique & géologie dynamique

COMOLET T Mécanique des fluides

DELLOUE T Physique de l'exosphère

HOUILLON T Biologie animale

OLIVIER T Anthropologie

SAMUEL T Mathématiques (ENS Jeunes filles)

DE POSSEL T Anályse numérique

CHARLOT T Chimie analytique

CHATELET T Chimie CPEM

MATTLER T Physique SPCN

AUBOUIN T Géologie

MmeBENOIT-GUEUTAL T Physique nucléaire & radioactivité

BOUGIS Biologie végétale marine Villefranche s/mer

RIGAUDY T Chimie SPCN

COLLONGUES T Chimie appliquée

DUBERT Biochimie

NOZIERES T Physique fondamentale

CADIOT Chimie organique

IVANOFF T Océanographie physique

FRANÇOIS ZOOLOGIE

TALBOT Génie chimique

Mme NOUGAREDE Botanique

BRUHAT T Mathématiques MPC

FOURNET Electricité générale

DEHEUVELS T Mathématiques propédeutique

FURON T Géologie SPCN

Mme GANS T Génétique

GENEVES Biologie végétale CPEM

HUPE T Pétrographie

HOLLANDE T Biologie générale

LIONS T Analyse numérique

MAITTE T Chimie organique

NICOLAS Géologie appliquée

PANIGEL Biologie générale

RAVIER T Pétrographie

MOREL F T Physiologie comparée

ROSEAU T Mécanique théorique des fluides

ROUBINE T Electronique E.S.E.

SILBER T Chimie CPEM

UEBERSFELD T Electronique

THIRY T Mécanique céleste

ABELES T Physique SPCN

AMAT T Thermodynamique

BALKANSKI Physique M.P.C.1

LE CORRE T Electricité

NATAF T Physique nucléaire & radio activité

ECHALIER Biologie animale CPEM

BARRAUD T Physique CPEM

DARS Géologie structurale & appliquée

CAMEFORT Botanique (agrégation)

VICHNIEWSKY T Mécanique industrielle

SIGWALT Chimie SPCN

BLAQUIERE Automatique

BARUCH Physique propédeutique

ARNOUS T Physique théorique

SLONINSKI Génétique

MALLIAVIN T Mathématiques propédeutique

GAUDEMAR Chimie propédeutique

BROUSSE T Mécanique théorique

ROSCH T Astronomie

GUY T Physique expérimentale

LAZARD T Mathématiques MPC

MOREL P. Physique MPC

ARSAC Programmation

LEFEBVRE T Chimie MPC

BOK Physique fondamentale

CHAPEVILLE Biochimie

BENOIT Physique CPEM

RIO Chimie CPEM

JAUZEIN Géologie ENS

PREVOST G. Biologie cellulaire

FAVARD P. Biologie animale CPEM

Mme CHARNIAUX-COTTON Evolution des êtres organisés

Mlle FICINI Chimie CPEM

LEQUEUX Astronomie

COHEN TANNOUDJI Physique atomique

HERVE T Mathématiques

Mme PECKER-WIMEL T Astrophysique

TAVERNIER Physique PC

DURAND Michel Biologie animale SPCN

PASCAUD Physiologie

Mme PETIT Biologie animale CPEM

CAGNAC Electricité

FALK-VAIRANT Physique nucléaire

KRASNER T Mathématiques

BENZECRI T Statistiques

VINH MAU Physique M.G.P.

DUQUESNES Physique CPEM

SCHUTZENBERGER T Programation

TREMILLON Chimie MPC

FAYARD Chimie MPC

BUVET Chimie CPEM

AUTHIER Minéralogie et cristallog ph

BONNEFILLE Electrotechnique

Mme PUISEUX DAO Biologie végétale

BERGER T Géométrie supérieure

Mlle LIBERMANN T Mathématiques

DEDONDER T Biologie cellulaire

DUFOUR T Electronique I.U.T.

SCHAAL Chimie CPEM

BAUCHOT Anatomie comparée

LANCE BV CPEM

GIRAUD Botanique E.N.S.

HULIN Physique P C

VIGIER Génétique

GUERN Biologie végétale

SLODZIAN Physique CPEM

LACOMBE Logique mathématique

TAVLITZKI Biologie cellulaire

ARVIEU Physique CPEM

TAXI B.A. CPEM

COLLENOT B.A. CPEM

BASSELIER Chimie propédeutique

BADOUAL Electronique I.UT.

LE SECRETAIRE GENERAL,

R. POULLAIN

A ma femme

A mes enfants

Qu'il me soit permis de temoigner ma gratitude à Monsieur le Professeur Paquot, qui a accepté de diriger ce travail et m'a preté en toute occasion son soutien. Je tiens aussi à remercier la Direction de Houghton Hispania qui m'a permis de le réaliser.

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DE LA PREPARATION ET DES PROPRIETÉS

DES ALKYL-2 HYDROXYÉTHYL-1 IMIDAZOLINES

S O M M A I R E

Chapitres

INTRODUCTION

1.- POSITION DU PROBLÈME

2.- PURIFICATION DES MATIERES PREMIERES

ESTERS METHYLIQUES PURS D'ACIDES GRAS.

ACIDES GRAS PURS.

AMINOETHYLETHANOLAMINE.

DESCRIPTION DE LA COLONNE DE RECTIFICATION.

3.- PURIFICATION DE MONOAMIDES ET IMIDAZOLINES

TECHNIQUES DE PURIFICATION DES MONOAMIDES

PURIFICATION DES MONOAMIDES

TECHNIQUES DE PURIFICATION DES IMIDAZOLINES

PURIFICATION DES IMIDAZOLINES

4.- METHODES ANALYTIQUES

TITRATION EN MILIEU NON AQUEUX

ANALYSE DE L'IMIDAZOLINE PAR SPECTROPHOTOMETRIE U.V.

Chapitres

5.- REACTION ACIDE LAURIQUE ET AMINOETHYLETHANOLAMINE

GENERALITES

a.- Considérations générales.

b.- Température minimum de formation d'imidazoline

c.- Composants possibles dans le mélange de réaction

d.- Analyse du mélange de réaction

e.- Description de l'appareil de réaction

INFLUENCE DES VARIABLES DE REACTION

a.- Influence de la proportion molaire

b.- Influence de la température

c.- Influence du temps de réaction

6.- DONNEES ANALYTIQUES DES IMIDAZOLINES PURES

7.- STABILITE DU CYCLE IMIDAZOLINE

I N T R O D U C T I O N

Les alkyl 2-imidazolines présentent un interêt croissant dans le champ des agents de surface.

Il éxiste nombre de produits commerciaux qui confirment leur application et leur utilité comme produits cation actifs.

Cependant la presque totalité de l'information bibliographique existente sur les imidazolines est fournie par des brevets d'invention qui décrivent leur formation d'aprés la réaction stoechiométrique principale sans envisager les réactions secondaires et les sous produits qui en dérivent.

Le but du présent travail est d'examiner en détail la synthèse des imidazolines à partir d'acides gras et de l'aminoéthyléthanolamine, une des diamines 1-2 capables de donner le cycle désiré, selon la réaction générale suivante.

$$RCOOH + H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH \rightarrow$$

$$RC\begin{matrix} =N-CH_2 \\ -N- \quad | \\ \quad CH_2CH_2OH \end{matrix}CH_2 + 2H_2O\uparrow$$

Pour arriver à l'étude proprement dite, il nous a fallu purifier les matières premières nécessaires à la synthèse;

.../...

mettre au point la téchnique de purification des deux produits majoritaires de la réaction, à fin de déterminer les méthodes analytiques qui allaient nous permettre le dosage de chacun des composants existants dans le mélange final de réaction.

C'est uniquement à ce moment que nous avons entrepris d'approfondir la réaction et de voir l'influence sur la composition finale de quelques variables telles que: proportion molaire initiale, température, temps de réaction.

Nous avons relevé quelques données analytiques sur les imidazolines pures.

Et finalement nous avons mis en évidence une certaine instabilité du cycle imidazoline qui subit une dégradation avec le temps et à temperature ambiante pour redonner le monoamide.

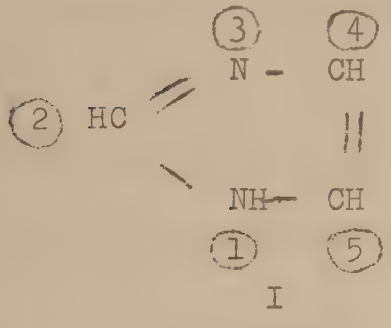
CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME

CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME

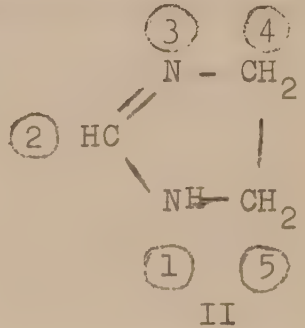
Dans la littérature nous trouvons les imidazolines sous des noms dérivés de la structure de l'imidazole (I) et comme pour celui-ci la position 1 correspond à l'azote uni par liaison simple à deux carbones du cycle et la - position 3 à l'azote uni par double liaison a un carbone du cycle.



I

Imidazole

Glyoxaline



II

Imidazoline 2

4-5 dihidroimidazole

Glyoxalidine

4-5 dihidroglyoxaline

Le nom le plus employé reste quand même celui d'imidazoline.

La méthyl - 2 imidazoline fut déjà synthétisée avec des rendements trés faibles, vers la fin du XIX ème siècle, par Hoffman (1) en distillant la diacétyléthylenediamine, et par Ladenburg, Klingestein et Baumann (2-3-4) en dis-

../...

tillant le chlorhydrate de l'éthylénediamine avec un excés d'acétate de sodium.

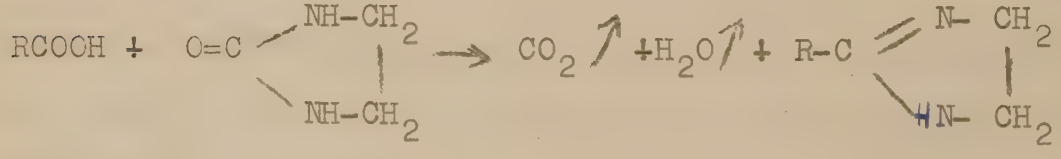
Il faut cependant attendre jusqu'à 1935 pour retrouver la trace des imidazolines dans l'étude de Chitwood et Reid (5) qui les obtinrent en traitant à haute température les diacyléthylénediamines en présence de sodium oú de magnesium.

A partir de ce moment nous trouvons de nombreuses références, mais il s'agit presque exclusivement de brevets de fabrication oú d'application.

Nous avons limité l'etude bibliographique à la famille des alkyl-2 imidazolines, dont le radical alkyle correspond à une chaine grasse.

SYNTHÈSE

Comme synthèse spéciale nous devons citer la réaction d'acides carboxyliques avec la NN' éthylène urée qui à mérité l'attention de l'IG. Farbenindustrie (6) et dont la réaction fondamentale est.



Mis à part ce cas isolé, les autres auteurs font réagir des diamines 1-2 et de ses produits dérivés.

../...

Waldmann et Chwala (7) ont beaucoup approfondi la cyclisation par réaction d'acide carboxylique avec un mélange équimolaire d'éthylènediamine et de son clorhydrate, à des températures supérieures à 200°c, réaction donnant directement le sel d'imidozoline selon le schéma suivant.

$$RCOOH + \begin{matrix} \tfrac{1}{2}\ NN_2CH_2CH_2NH_2 \\ \tfrac{1}{2}\ (NH_2CH_2CH_2NH_2, 2ClH) \end{matrix} \longrightarrow \left[R\text{-}C \begin{matrix} \diagup\!\!= N - CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown\ NH - CH_2 \end{matrix} \right] ClH + 2H_2O \uparrow$$

La Societé pour l'Industrie Chimique à Bâle (8) décrit la même réaction, employant parfois des agents condensants tels que: trichlorure d'aluminium, trichlorure de phosphore, tétrachlorure stannique et anhydride phosphorique.

Cependant la réaction la plus répandue et la plus interessante semble être celle d'un acide gras ou de son'ester méthylique sur les diamines 1-2 en milieu alcalin organique produit par les fonctions amines libres.

Hill et Aspinall (9) étudient la réaction des esters méthyliques avec l'ethylènediamine.

Le comportement de l'ester méthylique varie énormément en fonction de la longueur de chaine.

Les esters méthyliques aliphatiques courts réagissent à 100º pour donner les monoacyléthyléne diamines, distillables et qu'il faut chauffer à 225ºC. en présence d'oxyde de calcium pour passer à l'imidazoline.

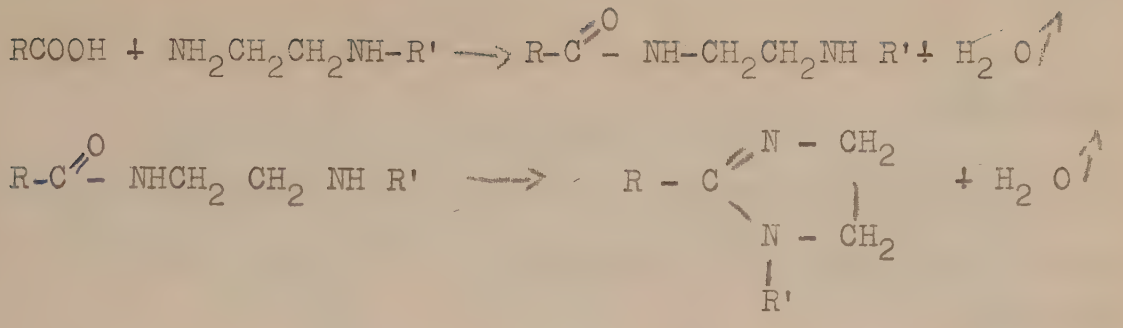
Avec des esters méthyliques aliphatiques à plus de 5 atomes

de carbone les températures doivent être légèrement supérieures pour former les monoacyléthylènediamines qui subissent une - deshydratation lente quand la température de réaction est trop élevée ou quand on essaye la purification par distillation sous vide car c'est l'imidazoline qui distille. En général pour faciliter la cyclisation on emploie l'oxyde de calcium à la temperature de 225ºC au lieu de former l'imidazoline par élévation de temperature.

Kyrides et collaborateurs (10) suivent ces mêmes techniques pour la formation d'imidazoline: cyclisation thermique des monoacyléthylènediamines avec ou sans oxyde de calcium. Ils ont presenté 3 brevets (11, 12, 13), donnant comme exemple la réaction du laurate de méthyle avec l'éthyléne diamine à 110-112ºC. pendant 12 heures et traitement avec oxyde de calcium à 225 º pendant 36 heures après avoir éliminé l'alcool et l'amine en excés, le produit est extrait à l'alcool et l'imidazoline distillée sous vide.

La réaction directe des acides gras avec les amines qui ont une struture basique de diamine 1-2 a été étudiée par Ackey (14) qui emploie la diethylénetriamine, et par Wilson (15, 16) qui se sert de l'aminoéthyléthanolamine, la diéthylénetriamine et les polyéthylènepolyamines.

D'aprés Wilson la réaction a lieu en 2 étapes: formation de 1 molécule d'amide et 1 molécule d'eau et ensuite, deshydratation de l'amide donnant 1 molécule d'imidazoline et 1 molécule d'eau selon le schéma suivant:



L'eau, formée en cours de la condensation et la deshydratation, s'élimine soit par chauffage à la température de 240-270ºC. soit par distillation azéotropique avec le xylène à 150-180ºC.

C'est Wilson qui a fait une étude comparative des deux techniques de synthése, trouvant que le chauffage à temperature élevée produit un % élevé de sous produits et que la distillation azéotropique donne des rendements supéri - eurs en imidazoline. Il parle aussi de l'emploi de catalyseurs tels que les fluorures de sodium, potassium ou calcium.

Nous devons citer spécialement à cause de leur importance scientifique:

La mise en évidence de la structure des imidazolines par absortion U.V. par Ferm et collaborateurs (17), une excellente mise au point sur les imidazolines en général de Ferm et Riebsomer (18), et finalement l'unique étude du mechanisme de la réaction des acides et monoesters gras avec l'éthylénediamine de Naudet, Baldy et Desnuelle (19).

Application:

Les imidazolines grasses trouvent leur utilisation en raison de leurs propriétés surfactives et de leur caractère cationique.

Il existe nombre de brevets concernant leur application en tant qu'émulsionnants, adjuvants textiles, adjuvants de tannerie , agents de flottation, inhibiteurs de corrosion et intermédiaires pour le préparation de composés amphotères ou ammonium quaternaires.

CHAPITRE II

PURIFICATION DES MATIERES PREMIERES

I- ESTERS METHYLIQUES PURS D'ACIDES GRAS.

1. Matières Premières
2. Estérification
3. Purification
4. Rendement de l'estérification
5. Analyse des esters
6. Rectification

II- ACIDES GRAS PURS

1. Saponification et hydrolyse des esters méthyliques
2. Rectification sous vide d'acides gras

III- AMINOETHYLETHANOLAMINE

IV- DESCRIPTION DE LA COLONNE DE RECTIFICATION

Afin de disposer de matières premières d'une pureté convenable nous avons purifié.

I- les esters méthyliques par rectification sous vide

II- les acides gras par saponification et hydrolyse des esters méthyliques 100% de pureté ou par rectification sous vide des acides gras.

III- l'aminoéhyléhanolamine par rectification sous vide.

I- ESTERS METHYLIQUES PURS D'ACIDES GRAS

1- Matiéres premières:

a- Méthanol à 99% de pureté.

b- Acides Gras

Acides gras pure commerciaux

Acide Laurique,	98,5 % en C_{12}
Acide Myristique	93,0 % en C_{14}
Acide Palmitique	90,0 % en C_{16}
Acide Stéarique	93,0 % en C_{18}

c- Acide Sulfurique

Densité : 1,84

Titre : 93-94% en poids

2- Estérification

L'estérification est effectuée par ébullition prolongée (8-10 heures) de l'acide gras en présence d'un grand excés de méthanol avec l'acide sulfurique comme catalyseur de la réaction.

../...

Relation molaire dans chaque estérification:

	Laurique	Myristique	Palmitique	Stéarique
Moles acide gras	2,5	2,16	1,95	1,74
Moles Methanol	26,6	26,6	26,6	26,6
Moles Methanol / Moles Ac. Gras.	10,6 / 1	12,3 / 1	13,65 / 1	15,25 / 1

3- Purification

a- Neutralisation du catalyseur:

On porte à lébullition à reflux pendant 1 heure, les esters méthyliques avec le double de la quantité théorique de bicarbonate de sodium nécessaire à neutraliser l'acide sulfurique.

Il y a en même temps une légère saponification de l'acide gras residuel et de l'ester méthylique.

b- Récuperation du Méthanol :

Le méthanol peut être récuperé par distillation après filtration du sulfate de sodium formé au cours du traitement entérieur, puisque le sulfate empêche une ebullition régulière.

c- Lavage et deshydratation :

Les esters méthyliques ont été lavés 4 ou 5 fois avec de l'eau distillée a 80ºC. jusqu'à ce qu'il y ait une séparation nette et rapide des deux phases ce qui indique la disparition totale de savons dans l'ester méthylique.

4- Rendement de l'estérification :

En moyenne le rendement des esterifications a été de 93%.

5- Analyse des esters :

L'acide gras libre qui n'a pas réagi a été dosé par détermination de l'indice d'acide. Dans tous les cas les indices d'acide ont été inférieurs à 1 et donnent des conversions supérieures à 99,5% en esters méthyliques.

Les esters méthyliques ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse en faisant des injections copieuses pour détecter au maximum les traces d'acides gras qui constituent l'impureté par rapport au composant unique cherché, impuretés qu'il faudra éliminer par rectification sous vide.

6- Rectification du esters méthyliques :

Les fractions de coeur des rectifications des esters méthyliques ont distillé à:

Laurate de méthyle	94ºC	Sous 1 mm. Hg.
	82ºC.	Sous 0,5 mm Hg.
Myristate de Méthyle	95ºC	Sous 0,25-0,3mm.Hg.
	125ºC	Sous 1,5 mm. Hg.
Palmitate de méthyle	122ºC	Sous 0,4 mm. Hg.
	125ºC	Sous 0,5 mm. Hg.
Stérate de méthyle	142ºC	Sous 0,4 mm. Hg.
	145ºC	Sous 0,5 mm. Hg.

Ces valeurs sont en bon accord avec celles déjà indiquées par de nombreux anteurs (20)

II- ACIDES GRAS PURS

Pour la purification d'acides gras nous avons employé les deux méthodes suivantes.

1- SAPONIFICATION ET HYDROLYSE D'ESTERS METHYLIQUES PURS

Les esters méthyliques purs ont été saponifiés avec une solution éthanolique d'hydroxide de potassium. Une fois eliminé l'alcool, le savon est hydrolysé avec un excés d'acide chlorhydrique et les acides gras separés sont lavés et deshydratés.

2- RECTIFICATION SOUS VIDE D'ACIDES GRAS

Nous avons fait une rectification sous vide d'acides gras d'une pureté du 95% comme minimum en séparant diverses fractions.

Les fractions de coeur ont une pureté de 99,5% minimum , determinée par chromathographie en phase gazense des osters méthyliques.

L'acide laurique et l'acide myristique ont été purifiés ainsi.

III- AMINOETHYLETHANOLAMINE

La purification de l'aminoéthyléthanolamine se fait par rectification dans une colonne garnie et pour controler la pureté nous la titrons en milieu non aqueux.

Les fractions de coeur recueillies ont distillé à

129ºC sous 12 mm. Hg.

140ºC sous 20 mm. Hg.

Ce qui concorde parfaitement avec les valeurs connues.

La titration potentiométrique donne 2 points d'inflexion, le premier assez peu précis et qui nécéssite une résolution graphique et le second beaucoup plus net.

Les résultats des différentes analyses sont exprimès en erreur relative par rapport à la valeur théorique de l'amine considérée à 100%.

Lánalyse d'une aminoéthyléthanolamine rectifiée 2 fois, en eliminant têtes et queues de rectification, et qui avait été gardée pendant 1 mois donna les résultats suivants.

	1er. point d'inflexion	2ème point d'inflexion
Titration nº 1	3,30 % par défaut	3,00% par défaut
nº 2	4,25 % "	3,40% "
nº 3	2,10 % "	2,10% "
nº 4	1,80 % "	2,50% "
Valeur moyenne	2,86 % "	2,75% "

Le 1er point d'équivalence correspond à la moitié du 2éme point d'équivalence; par contre, l'analyse donne uniquement une richesse du 97 % quand on espérait un minimum du 99% pour cette amine qui avait été rectifiée deux fois.

Titration inmediate aprés rectification

		1er point d'inflexion	2éme point d'inflexion
Titration nº	1	0,98 %	0,98 %
	2	1,10 %	0,75 %
	3	0,00 %	0,00 %
	4	0,33 %	0,40 %
Valeur moyenne		0,60 %	0,53 %

Titration aprés 24 heures de repos

	3,00 %	1,70 %

Titration aprés 48 heures de repos

	3,00 %	2,50 %

Titration aprés 3 mois de repos

	3,30 %	2,70 %

Il y a donc une diminution de la richesse de l'amine au cours du stockage.

Les explications possibles sont:

1- Une contamination par le gaz carbonique atmosphérique et qui réagirait principalement sur l'amine primaire ce qui expliquerait la differénce d'erreur entre le ler et et le 2ème point d'inflexion.

Cependant nous croyons qu'il ne faut pas tirer des conséquences des valeurs du ler point d'equivalence, car on le trouve avec trés peu de précision sur la courbe potentiométri-

que.

D'ailleurs par la suite nous ne tiendrons compte que de la valeur du 2ème point d'equivalence.

2- Absortion d'humidité à cause de la grande hygroscopicité de l'amine. Pour confirmer cette hypothèse nous avons pensé à la méthode de Karl Fisher pour doser l'eau de l'amine. Le dosage n'est pas possible sur l'amine telle quelle car il y a une forte réaction éxothermique quand on ajoute le réac - tif.

Nous avons tourné la difficulté en bloquant les groupes amines par addition d'un léger excés sur la quantité théorique d'acide acétique glacial nécessaire à neutraliser l'amine et en faisant la titration du mélange.

Les résultats ont été trés concordants.

Une amine titrant 97,3% a 2,40 % d'eau.

Une amine récemment rectifiée titrant 99,0-98,5% contient 1,25-1,35 % déau.

Nous avons désseché une aminoéthyléthanolamine avec du sulfate de sodium anhydre et la titration potentiométrique donne une pureté de 100 %, donc la deuxiéme hypothèse est la vraie.

L'étude de la réaction a été faite avec une aminoéthyléthanolamine redestillée, car un titre de 98% nous a semblé convenable, surtout connaisant que c'est uniquement l'eau qui conta-

mine l'amine.

IV- DESCRIPTION DE LA COLONNE DE RECTIFICATION

Nous avons employé une colonne garnie dont les caractéristiques sont les suivantes:

Colonne de distillation: colonne en verre de 2,2 cm. de diamètre intérieur. 148 cm. de hauteur de garnissage.

Garnissage: cylindres avec un plan diamétral qui divise l'espace libre intérieur du cylindre par la moitié.

Cylindres en toile métalliques en acier inoxydable qui a 25 fils par cm. dans les 2 sens. Le fil a un diamètre de 1,5 dizièmes de mm. environ.

Dimensiones des cylindres: 0,5 cm. de diamétre,
0,5 cm. de hauteur

La colonne arnie comporte extérieurement un deuxième tube concentrique en verre, sur lequel une résistence en Nichrom est enroulée le long de la surface extériéure et dont la température peut être réglée à volonté au moyen d'un transformateur variable.

CHAPITRE III

PURIFICATION DES MONOAMIDES ET IMIDAZOLINES

I- TECHNIQUES DE PURIFICATION DES MONOAMIDES

1.- Cristalisation dans le méthanol
2. Extractions succésives
3. Purification par lavages a l'héxane
4. Précipitation à partir de la solution chloroformique.

II- PURIFICATION DES MONOAMIDES

1. Synthèse
2. Purification

III- TECHNIQUE DE PURIFICATION DES IMIDAZOLINES

IV- PURIFICATION DES IMIDAZOLINES

1. Synthèse
2. Purification

V- SEPARATION PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES

1. Recherche de l'élmant
2. Developpement sur oxyde d'Aluminium G "Merck"
3. Developpement sur Silica Gel G "Merck"
4. Séparation et identification des composants

PURIFICATION DE MONOAMIDES ET IMIDAZOLINES

Quoique l'étude de la formation des imidazolines soit envisagée par la réaction d'acide gras et d'aminoethyléthanolamine, nous avons fait l'etude de la purification des monoamides et des imidazolines avec les produits de la réaction de l'ester méthylique et de l'aminoéthyléthanolamine, afin de disposer de produits purs pour établir les techniques analytiques.

I- TECHNIQUES DE PURIFICATION DES MONOAMIDES

$$RC^{=O} - NH- CH_2 CH_2 NH CH_2 CH_2 OH$$

1- Cristallisation dans le méthanol

Nous avons titré en milieu non-aqueux les produits de synthèse apres leur avoir fait subir une cristallisation dans le méthanol et avoir éliminé le solvant.

En supposant qu'il n'y a que le monoamide qui puisse donner une alcalinité, sans tenir compte des autres composants qui se trouvent présents, nous avons trouvé les résultats suivants, exprimés en % de monoamide.

Monoamide	Laurique	72,2%
	Myristique	66,4%
	Palmitique	76,6%
	Stéarique	88,4%

Etant donné ces résultats inattendus nous avons procédé à la titration des produits aprés leur avoir fait subir des cristallisations successives dans le méthanol.

	Monoamide Laurique	Palmitique
Cristallisation nº 1	74%	76%
2	8%	66%
3	7,5%	54%

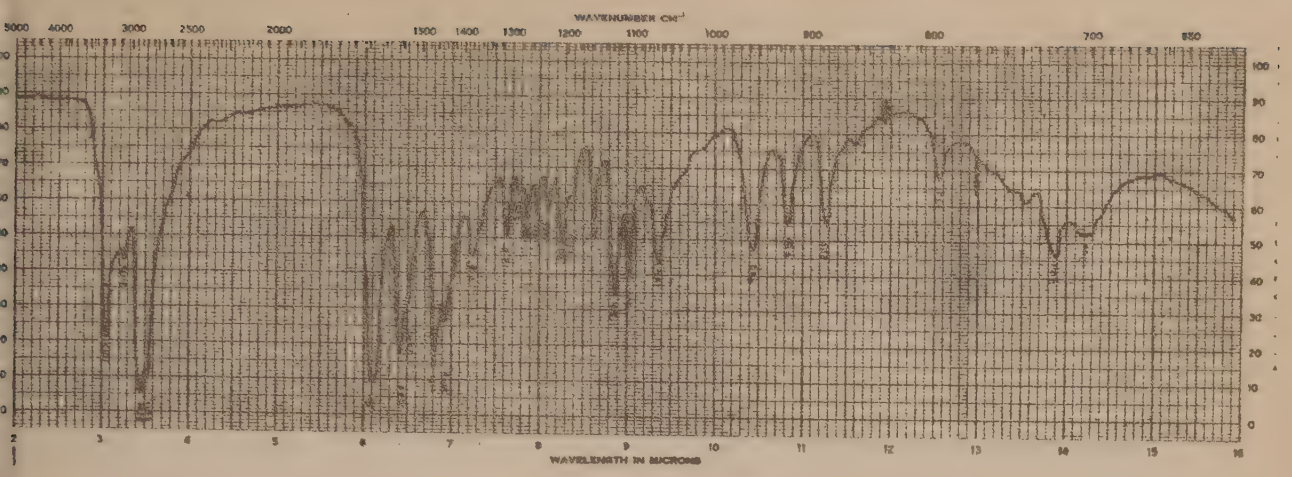
Il y a une augmentation de concentration d'un composant qui n'a pas de groupes amines libres et les deux composés qui ne présentent pas de fonctions amines sont l'ester méthylique ou le diamide.

Nous avons fait les spectres I.R. des trois cristallisats dans le méthanol du monoamide palmitique; sur la fig. 1 nous voyons les trois spectres qui présentent exactement les mêmes bandes ce qui indique qu'il n'y pas de différences essentielles de composition dans les cristallisats.

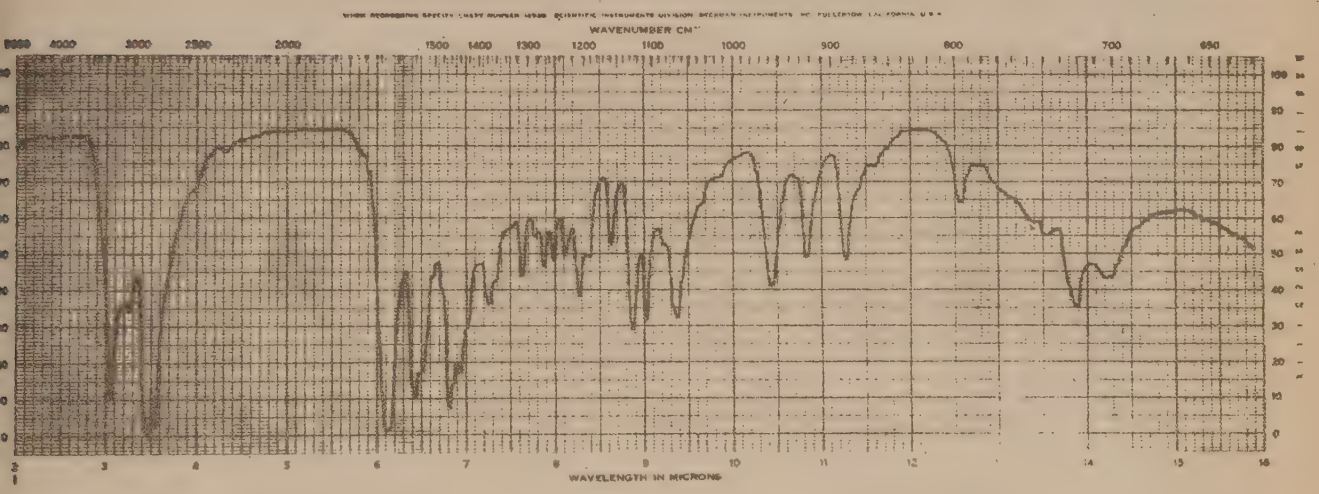
La bande C=O de la fonction amide est bien définie et la bande d'ester est inéxistante; il faut donc conclure que c'est le diamide dont la concentration augmente lors des cristallisations et que cette cristallisation ne convient pas pour purifier le monoamide.

2- Purification par extractions succésives

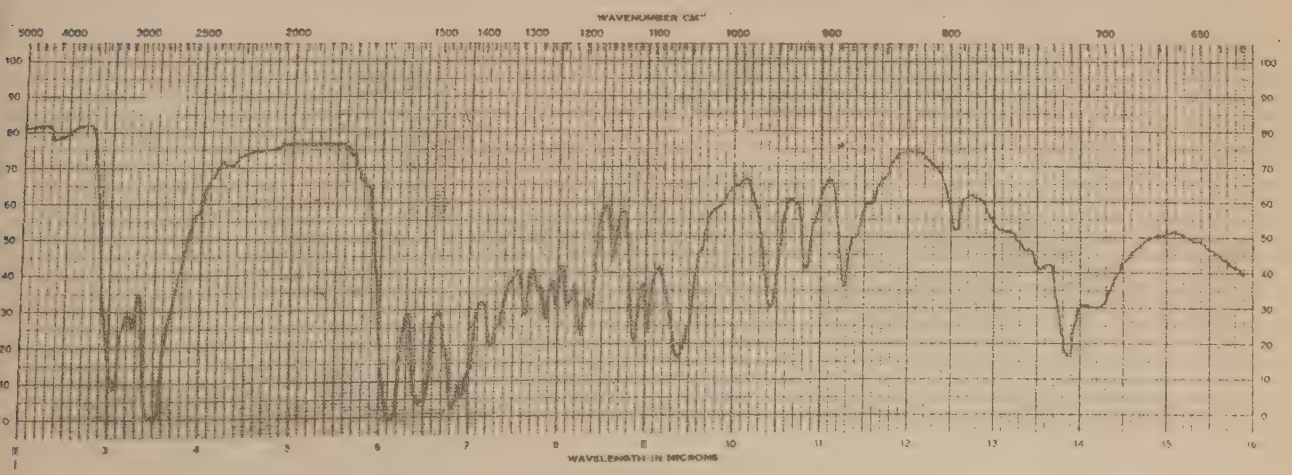
Nous avons essayé la purification suivant le schéma suivant dans l'idée de faire aussi l'analyse quantitative.



1ère Cristallisation dans le méthanol



2ème Cristallisation dans le méthanol



3ème Cristallisation dans le méthanol

figure 1

Monoamide
Ester méthylique
Aminoéthyléthanolamine

Solution dans le chloroforme
Laver avec une solution saline à 10%

Phase saline

Aminoethyléthanolamine

Titration

Phase chloroformique

Acidification avec ClH
Lavages à l'eau

Phase chloroformique

Ester Méthylique

Evaporation
Pesée et Is

Phase aqueuse

Chlorhydrate de Monoamide

Alcalinisation avec NaOH

Monoamide
ClNa
NaOH en excés

Extraction avec chloroforme

Monoamide

Evaporation
Pesée
Titration

Cette purification présente plusieurs inconvénients.

1- Difficulté de décantation des émulsions qui se présentent principalement quand on est en présence du chlorhydrate du monoamide qu'il faut extraire par solubilisation dans la phase aqueuse.

2- Difficulté de faire l'alcalinisation du chlorhydrate: si on ne force pas les conditions, le chlorhydrate ne se convertit pas en monoamide et si on chauffe en présence d'hydroxyde de Sodium concentré il existe le danger de saponifier en partie le monoamide. Nous avons éssayé de travailler avec le formiate au lieu du chlorhydrate, mais les décantations ne sont guére plus aisées et la reconversion en monoamide est défficiente.

3- Les rendements en produit final récupéré sont trés bas. La titration donne uniquement une richesse du 50% et on ne récupère que 20% du produit initial mis en jeu.

3- <u>Purification par lavages à l'héxane</u>

Le fait de constater que les monoamides sont insolubles ou trés peu solubles dans l'héxane nous a conduit à la technique suivante:

Dissoudre le monoamide dans du chloroforme, laver avec une solution à 10% de chlorure de sodium jusqu'à neutralité des eaux de lavage pour éliminer l'aminoéthyléthanolamine (en géneral 3 lavages suffisent)

Sécher la phase chloroformique avec du sulfate de sodium anhy-

dre et évaporer le solvant.

Porter à l'ébullition à reflux avec de l'héxane, filtrer et repeter l'opération.

Nous avons purifié un monoamide laurique dont les titrations ont donné les résultats suivants.

	milliéquivalents Théoriques	milliéquivalents Titrés	erreur relative
Produit avant élimination de l'amine libre	1,54	1,63	6,2% par excés
Après le 1er lavage	0,806	0,745	7,5% défaut
" 2éme "	1,56	1,48	5,5% "
" 3éme "	1,57	1,575	0,35% "

4- Purification par précipitation a partir de la solution chloroformique.

La téchnique précédente est acceptable au point de vue éfficacité, mais la manipulation est longue et nous avons fait les modifications suivantes: la solution chloroformique, exempte d'aminoéthyléthanolamine, séchée avec le sulfate de sodium anhydre, est additionnée d'un volume égal d'hexane pour précipiter le monoamide.

Le precipité filtré sur verre frité est dissous avec le chloroforme et precipité par l'héxane.

II- PURIFICATION DES MONOAMIDES

1- Synthèse

Les proportions des produits réactionnels mis en jeu sont:

ester méthylique	1 mole
aminoéthyléthanolamine	1,05-1,1 moles

La réaction se poursuit pendant 8 heures à 150-160ºC avec un léger barbotage d'azote.

2- Purification

Nous avons suivi la derniére tecnique exposée au paragraphe précédent.

Nous avons titré les eaux de lavage qui nous donnent la teneur en aminoéthyléthanolamine libre.

Les titrations en milieu non-aqueux nous donnent un certain nombre de milliéquivalents d'amine que nous réferrons aux milléquivalents que devrait avoir le produit considéré comme monoamide pur.

a- Monoamide Laurique

	meq. théoriques	meq. titrés	erreur relative
Produit de réaction	0,795	0,945	19%excés
Aprés 3 cristallisations	0,700	0,696	0,4%défaut

b- Monoamide myristique

Produit de réaction	0,995	1,060	6,5%~~défaut~~ excés
Aprés la 2ème cristallisation.	1,179	1,143	3% défaut

../...

	meq. théoriques	meq. titrés	erreur relative
Aprés la 3éme cristallisation.	1,020	1,027	0,7%excés
c- Monoamide Palmitique			
Produit de reaction	0,784	0,910	16%exces
Apres la 3éme cristallisation.	1,395	1,385	0,7%défaut
Apres la 4éme cristallisation.	1,047	1,045	0,2%défaut
d- Monoamide stéarique			
Produit de reaction	1,090	1,210	12%exces
Apres la 3éme cristallisation.	1,200	1,133	5,5%défaut
Apres la 4éme cristallisation.	1,240	1,227	1% défaut
Apres la 5éme cristallisation.	1,495	1,490	0,4% défaut

III - TECHNIQUE DE PURIFICATION DES IMIDAZOLINES

La distillation sous vide, en séparant une fraction importante de têtes de distillation, donne des imidazolines d'une teneur superieure à 99%.

IV- PURIFICATION DES IMIDAZOLINES

1- Synthése

L'ester méthylique et l'aminoéthyléthanolamine sont dans la même proportion molaire que dans la synthèse des monoamides mides.

La réaction a été maintenue pendant 8 heures à 150-160ºC pour faire l'amidation et aprés pendant 6 heures à 200 - 220ºC, et en maintenant la température on soumet à un vide

../...

de 2-3 mm de Hg pendant 2 heures. Finalement on distille le produit synthétisé.

2- Purification

Les coeurs de distillation titrés en milieu non-aqueux ont donné les résultats suivants:

		meq. théoriques	meq. titrés
Imidazoline	Laurique	0,868	0,867
	Myristique	1,109	1,110
	Palmitique	0,668	0,662
	Stéarique	0,916	0,916

V- SEPARATION PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE

Une fois résolu le problème de la purification des produits de synthèse, nous avons pensé à la possibilité d'utiliser la technique de la chromatographie sur couche mince pour analyser qualitativement et faire une estimation quantitative des différents composés.

Les produits purs devraient nous permettre d'avoir un critère sûr de la bonne séparation et de l'identification de chacun des composés.

1- Recherche de l'eluant

Les essais préliminaires pour trouver l'éluant adéquat à une bonne séparation ont été faits selon la technique décrite par PEIFER (21).

Les microchromatoplaques sont des lamelles porte-objets pour microscope de 7,6 x 2,5 cm. que l'on trempe collées

deux à deux dans la suspension de l'adsorbant dans le chloroforme ou le chloroforme-méthanol.

On laisse évaporer le solvant et les deux lamelles se décollent facilement.

Le développement se fait dans un becher couvert pour empêcher l'évaporation de l'éluant, qui mouille juste la partie inférirure de la microchromatoplaque.

Pour atteindre rapidement l'équilibre du système on peut disposer à l'intérieur du récipient un papier filtre qui trempe dans l'éluant et qui est appliqué contre la paroi du becher.

2- DEVELOPPEMENT SUR OXYDE D'ALUMINIUM G "MERCK"

Nous avons essayé une vingtaine de mélanges de solvants comme éluants et parmi eux les seuls qui semblent donner une séparation sont:

Butanol-Acide acétique-Eau (4:1:5 en volume)

Acetone-Solution concentrée d'hydroxyde d'ammonium (8,5:1,5 en volume)

Toutefois il n'y a pas une nette séparation en taches distinctes.

3- DEVELOPPEMENT SUR SILICA GEL G "MERCK"

D'après MANGOLD et KAMMERECK (22), il y a une série de 4 éluants pour séparer des lipides qui contiennent de l'azote, du phosphore ou du soufre et qui sont par ordre de polarité croissante:

Ether de pétrole-Benzène (95:5 en volume)

Benzène saturé avec solution d'hydroxyde d'amonium I N (100: 10 en volume)

Chloroforme-Méthanol-Solution d'hydroxyde d'ammonium 1 N . Le chloroforme est saturé avec une solution d'hydroxyde d'ammonium 1 N dans la proportion 10:1 en volume. L'éluant comporte 97 parties en volume du chloroforme ammoniacal , et 3 parties de méthanol.

Acétone-Solution concentrés d'hydroxyde d'ammonium (90:10 en volume)

C'est uniquement la solution la plus polaire d'acétone et d'une solution concentrée d'hydroxyde d'ammonium qui a donné une bonne séparation et précisément dans la proportion de 85:15 en volume.

4- SEPARATION ET IDENTIFICATION DES COMPOSANTS

Une fois trouvé l'éluant nous avons passé à l'emploi de plaques de 20 x 20 cm. Voir sur la figure 2 une chromatoplaque de monoamide, aminoéthyléthanolamine, ester méthylique purs et le produit de la réaction à 150-160ºC de l'ester méthylique et de l'aminoéthyléthanolamine, développée avec une solution d'acide sulfurique.

Dans le but d'identifier un composant inattendu qui présente une tache au dessus de celle qui correspond au monoamide pur, nous avons préparé une série de 25 plaques. Nous avons injecté 10 fois par point d'injection afin d'avoir suffisamment de produit pour faire la séparation et l'extraction de chacun des constituants.

Nous avons élué et développé à la dichlorofluorescéine une plaque qui présente 4 bandes bien définies. Voir sur la figure 3 la distribution de ces bandes.

Sur les plaques restantes nous avons développé uniquement les deux bords pour localiser les bandes et nous avons séparé la partie de silicagel qui correspondait à chaque bande.

Nous avons extrait les composants par dissolution dans du chloroforme. Aprés élimination du solvant nous avons fait les spectres I.R. de chaque composant isolé.

L'étude des spectres I.R. nous fait conclure que la chromatographie sur couche mince appliquée au problème de la

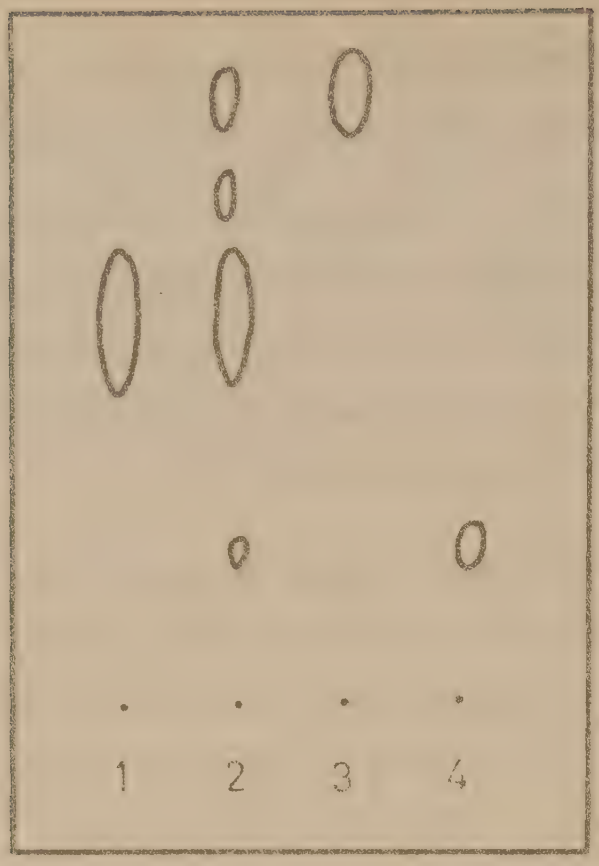
séparation des composants du produit de réaction sans purification ne donne pas de résultats satisfaisants.

Sur la figure 4 se trouvant les spectres de la partie extraite de chaque bande de chromatoplaque, les pics marqués G.S. correspondent au spectre de la graisse de silicone.qui a pu être extraite au cours des manipulations avec du matériel rodé.

Nous constatons que le composé séparé sur la bande 1 contient une grande proportion d'un composé qui a une fonction amide mélangé à un composé qui possède la fonction ester. En principe il faudrait penser à un mélange de monoamide. et d'ester méthylique.

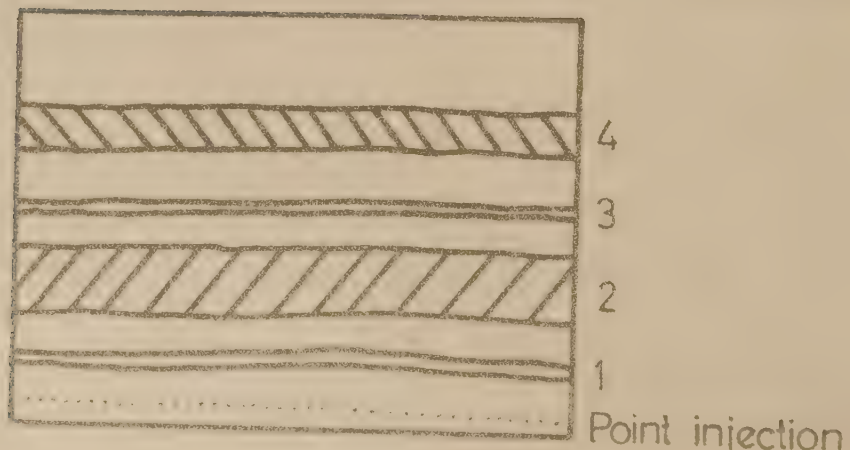
La proportion du composé qui possède la fonction ester augmente dans les produits séparés dans les bandes 2 et 3, pour aboutir au spectre d'un ester methylique pur dans la bande 4.

Ces résultats négatifs nous ont fait abandonner cette technique pour l'analyse des produits de la réaction de l'acide gras et de l'aminoéthyléthanolamine.

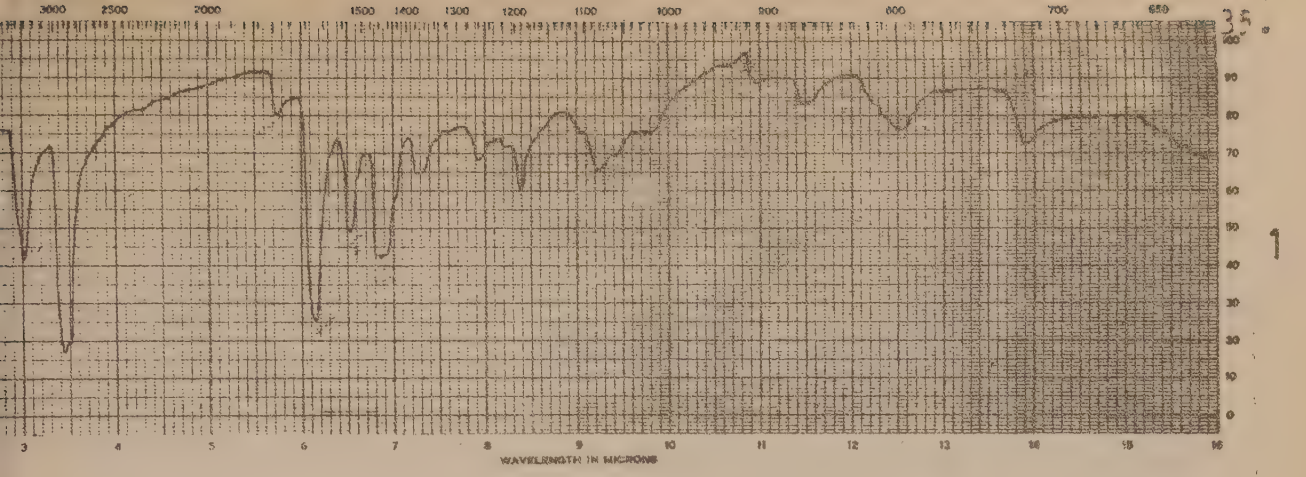


1 Monoamide pure
2 Produit de réaction
3 Ester methylique pur
4 Aminoethylethanolamine pure

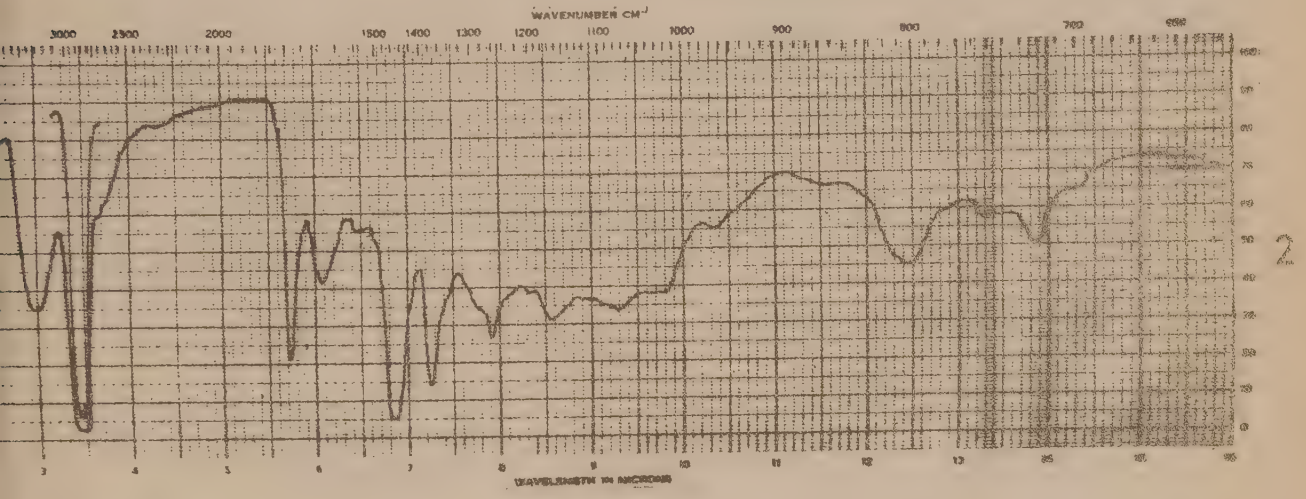
figure



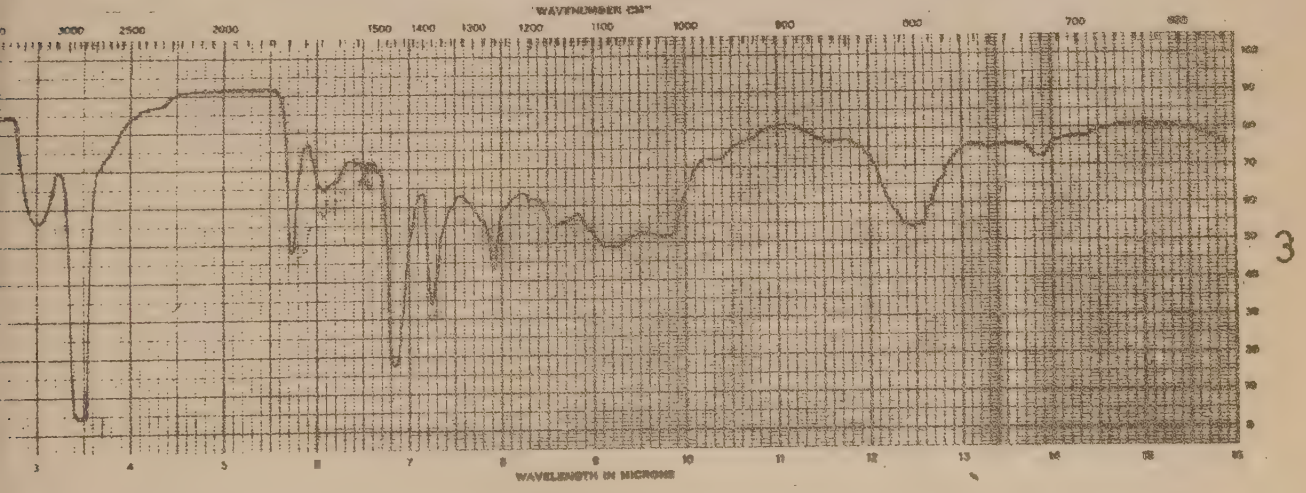
figure



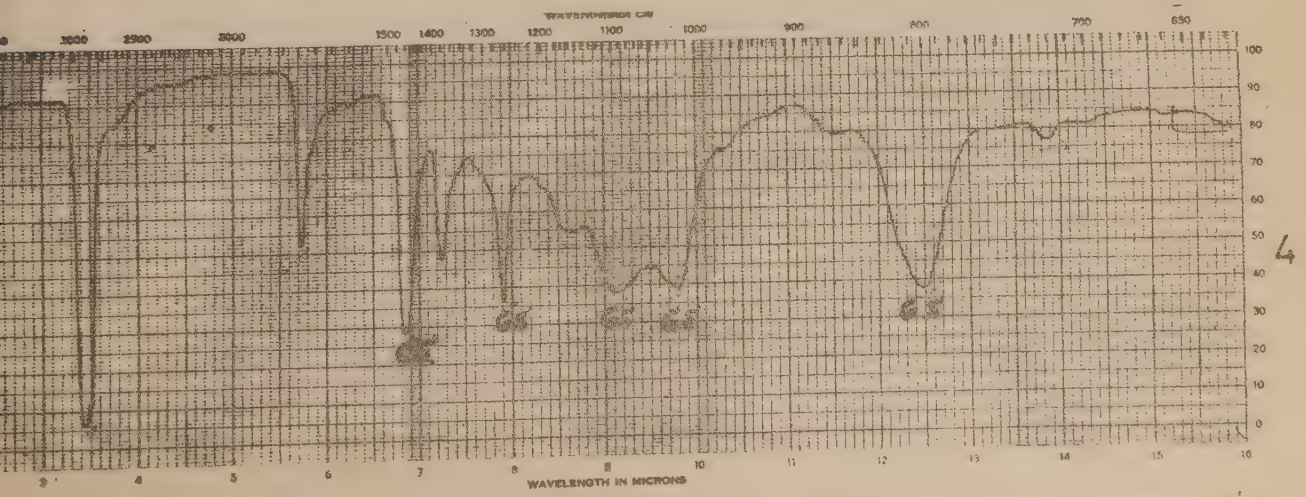
1



2



3



4

figure 4

CHAPITRE IV

METHODES ANALYTIQUES

TITRATION EN MILIEU NON AQUEUX

I- PURIFICATION DES SOLVANTS

II- PREPARATION DE LA SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE I N

III- CALCUL DU FACTEUR DE LA SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE I N

IV- APPAREIL EMPLOYE

V- CONCLUSION

VI- ESSAIS DE TITRATION DES AMINES PRIMAIRES, SECONDAIRES ET TERTIAIRES

ANALYSE DE L'IMIDAZOLINE PAR SPECTROPHOTOMETRIE U.V.

I- PREPARATION DU SOLVANT

1- Purification avec du nitrate d'argent

2- Purification avec du brome, de l'hydroxyde de sodium et rectification finale

3- Conclusion

II- CORRELATION ABSORBANCE-CONCENTRATION D'IMIDAZOLINE

1- Appareil et préparation des solutions

2- Corrélation Absorbance-Concentration d'imidazoline

III- CONCLUSIONS

IV- SPECTROPHOTOMETRIE U.V. DIFFERENTIELLE

TITRATION EN MILIEU NON AQUEUX

Le manque de solubilité dans l'eau de la plupart des produits dont el faut doser l'alcalinité, nécessite forcément l'emploi de la titration en milieu non aqueux.

Nous avons préféré la titration en milieu éthylèneglycol-isopropanol à cause de sa plus grande simplicité de manipulation.

Il s'agit d'une technique mise au point et employée par PALLIT,DAS et SAMAYAJULU (23)

I- PURIFICATION DES SOLVANTS

1- Ethylèneglycol

L'éthylèneglycol a été distillé sous vide, en recueillant uniquement la fraction de coeur.

Indice de réfraction à 20ºC : 1,4320 (littérature:1,4318)

2- Isopropanol

L'isopropanol a été rectifié, en recueillant la fraction qui passe à la température de 82,3ºC

Indice de réfraction à 20ºC: 1,3778(littérature:1,3776)

II- PREPARATION DE LA SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE I N

Nous avons dilué 88,5 ml. d'acide chlorhydryque (densité 1,18) jusqu'à 1 litre avec une solution 1:1 en volume d'éthylèneglycol-isopropanol.

III- CALCUL DU FACTEUR DE LA SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE I N

1- Titration avec une solution d'hydroxyde de sodium I N

Nous avons titré 2 ml. de solution d'hydroxyde de sodium I N dilués dans la solution éthylèneglycol-isopropanol (1:1 en volume) employée comme solvant.

Valeurs de facteur:	1,108
	1,102
	1,104
	1,107
Valeur moyenne	1,105
Erreur relatif	0,3%

2- Titration avec l'α -naphtylamine

L'α -naphtylamine utilisée a une pureté minimum du 99,5% L'amine est très faible et il faut faire une résolution graphique pour trouver le point d'infléxion qui est difficile à apprécier.

Valeurs du facteur:	1,105
	1,107
	1,103
	1,106
Valeur moyenne	1,105

3- Titration avec le phtalate de potassium

Deux titrations potentiométriques ont donné des facteurs de 1,105 et de 1,104.

Nous avons constaté que le facteur reste constant après deux mois de stockage.

IV- APPAREIL EMPLOYE

Les titrations se font par potentiométrie, à l'aide d'un

pHmètre à électrode de calomel modifiée, dont le pont salin est une solution de chlorure de potassium dans la solution éthylèneglycol-isopropanol,employée comme milieu solvant analytique.

L'addition de la solution d'acide chlorhydrique se fait avec une microburette dont le bec plonge au sein de la solution à analyser, qui est agitée magnétiquement.

V- CONCLUSION

Cette technique nous donne avec exactitude la valeur de l'alcalinité totale de l'aminoéthyléthanolamine, du produit de réaction et des composants majoritaires de réaction purifiés: monoamides et imidazolines.

VI- ESSAIS DE TITRATION DES AMINES PRIMAIRES,SECONDAIRES ET TERTIAIRES

Nous avons fait des essais, suivant les techniques décrites par SIGGIA, HANNA et KERVENSKY appliquées à l'analyse des amines aromatiques (24).

L'amine primaire se trouve par différence entre la valeur de l'alcalinité totale et la valeur de la titration après avoir bloqué l'amine primaire avec le salicylaldehyde.

L'amine tertiaire se dose aprés avoir bloqué les amines primaires et secondaires avec l'anhydride acétique.

Cette dernière titration nous a donné toujours des résultats par défaut, en général le tiers de la valeur théorique.

La titration aprés avoir bloqué avec le salicylaldéhyde semble donner des résultats acceptables mais le point de virage n'est pas trés net.

Cette technique en milieu éthylèneglycol-isopropanol n'est pas suffisamment précise pour nous permettre le dosage de chacun des composants de la réaction et nous l'avons abandonnée.

ANALYSE DE L'IMIDAZOLINE PAR SPECTROPHOTOMETRIE U.V.

FERM et collaborateurs (17) ont montré que le spectre U.V. du cycle imidazoline présente une bande d'absortion à 230 mμ dûe à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (bande R) du groupe -C=N- .

Pour établir une méthode d'analyse quantitative de l'imidazoline nous devons premièrement trouver un solvant qui soit suffisamment transparent dans la zone d'absortion de l'imidazoline; deuxièmement établir la droite de calibration de l'absorbance (¥) en fonction de la concentration d'imidazoline, afin de constater que la loi de Lambert - Beer est respectée dans le marge de concentration des solutions étudiées.

(¥) Nous rappellons que l'absorbance (ou densité optique) est définie :

$$\text{Absorbance} = a.b.c. = \log \frac{I_0}{I}$$

étant I_0 l'intensité de la lumière incidente

I l'intensité de la lumière transmise à travers une épaisseur b de problème

a la constante qui dépend de la fréquence de la radiation et de la nature de la substance problème

c la concentration du problème dans la solution analysée.

I- PREPARATION DU SOLVANT

L'alcool éthylique 96% est un bon solvant, mais présente l'inconvénient d'une faible transmission (environ 50 % à 230 mμ) à cause des impuretés qu'il contient. Il faut donc faire une purification de l'alcool avant de préparer les dilutions des imidazolines pures ou du produit à analyser.

1- Purification avec le nitrate d'argent

On additionne la solution de nitrate d'argent à l'éthanol et on alcalinise avec l'hydroxyde de sodium.

On fait bouillir à reflux pendant 3 heures jusqu'à formation du miroir d'argent sur les parois. Cést la réaction de Tollens qui transforme les aldehydes en acides.

2- Purification avec du brome, de l'hydroxyde de sodium et rectification finale

La technique suivie est celle de PUIGMARTI (25).

On ajoutede 25 à 30 gouttes de brome à 900 ml. d'alcool éthylique et on laisse au repos quelques heures. Si la décoloration est totale, on ajoute quelques gouttes de brome en plus, jusqu'à ce qu'il y ait une légère coloration de brome au bout d'une heure.

Pour éliminer le brome en excés on ajoute 0,5 g. de zinc en poudre et on agite jusqu'à disparition de la coloration. On ajoute 8-10g. d'hydroxyde de sodium en pastilles et quelques limailles d'aluminium pour régulariser l'éoullition; en présence de l'hydroxyde de sodium il

se forme des flacons blancs d'hydroxyde de zinc.

On distille aprés avec une colonne de rectification ayant de 7 à 8 plateaux théoriques. Au début on maintient la distillation à reflux total pendant 1 heure, puis on commence à recueillir le distillat en travaillant avec un taux de reflux initial de 1/20 que l'on augmente au fur et à mesure que la rectification progresse.

On considère comme tête de distillation les premiers 75 ml. distillés et comme résidu à peu prés les derniers 50 ml. d'alcool éthylique, car la solution est fortement alcaline et risque d'attaquer considérablement le verre du réacteur.

La partie distillée doit avoir de 60 à 70 % de transmission à 220 mμ et 100 % à 260 mμ .

Le traitement avec du brome sature les doubles liaisons en donnant des composés d'addition plus transparents à la lumière ultraviolette. La distillation en présence de l'hydroxyde de sodium produit une dismutation des aldehydes et les composés formés sont plus facilement éliminables par rectification. L'acétone, qui peut ètre présente, se concentre en tète de colonne pendant la rectification initiale à reflux total et est éliminée avec les têtes de rectification.

3- Conclusion

On peut constater l'éfficacité des deux méthodes de purification en comparant les spectres des alcools éthyliques purifiés sur la figure 5.

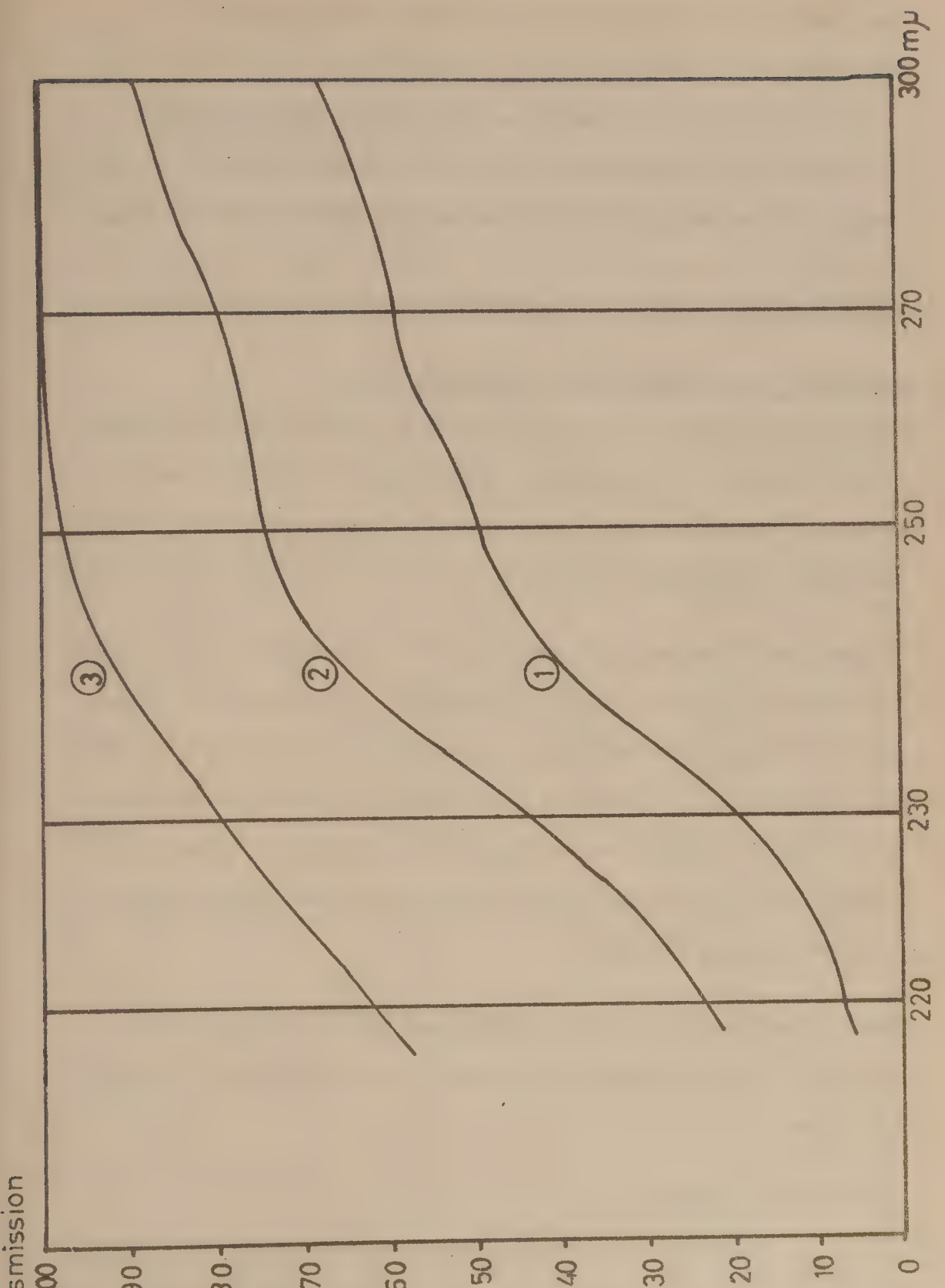

%Transmission
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
220
230
250
270
300mμ
1
2
3

figure 5

Le spectre 1 correspond à l'alcool non purifié

Le spectre 2 correspond à l'alcool qui a subi le traitement avec le nitrate d'argent.

Le spectre 3 correspond à une purification avec du brome, de l'hydroxyde de sodium et rectification finale.

II- CORRELATION ABSORBANCE -CONCENTRATION D'IMIDAZOLINE

1- Appareil et préparation des solutions

Nous avons éxaminé nos solutions éthanoliques en opposition avec de l'éthanol pur dans la cuve témoin, sur un appareil BECKMAN DK 2 qui permet l'expansion de l'échelle des absorbances jusqu'à 2.

Malgré cette expansion nous travaillons avec des concentrations d'imidazoline extrêmement faibles, de l'ordre de 4 à 6 mg d'imidazoline / 100 g de solution, pour avoir des absorbances voisines à l'unité. Il nous faut donc effectuer 2 dilutions succesives, que nous faisons par pesée, car les dilutions volumétriques seraient cause d'erreurs considérables.

Les concentrations sont exprimées en millimoles pour pouvoir étudier comparativement les différentes imidazolines.

Nous avons préparé:

a.- Quatre séries de solutions des différentes imidazolines pures à diverses concentrations.

b.-Une série en variant les proportions relatives de monoamide et d'imidazoline laurique pour constater l'influence de la fonction amide sur le spectre.

2- Corrélation Absorbance -Concentration d'imidazoline

Les résultats analytiques se trouvent dans le tableau ci-aprés.

T A B L E A U I

	Concentration 10^{-2} millimoles / 100 g. solution		Absorbance	Erreur relative
	Imidazoline	Monoamide		
Mélange Imidazoline et Monoamide Laurique	0,000	1,626	0,000	0
	0,194	1,432	0,1025	2%
	0,402	1,223	0,208	0,5%
	0,622	1,004	0,328	2,4%
	0,844	0,775	0,435	0,1%
	1,185	0,432	0,600	1,7%
	1,387	0,213	0,710	0,8%
	1,612	0,000	0,840	1,0%
Imidazoline Laurique	0,718	-,---	0,390	4,0%
	1,195		0,625	1,0%
	1,940		1,000	0,2%
	2,400		1,230	0,5%
	3,350		1,715	0,5%
Imidazoline Myristique	1,380		0,705	0,7%
	2,770		1,395	1,8%
Imidazoline Palmitique	1,205		0,630	1,5%
	2,620		1,330	1,0%
Imidazoline Stéarique	1,040		0,545	1,0%
	2,300		1,160	1,0%

Comme exemple de spectres U.V. nous voyons sur la figure 6 la série de ceux qui correspondent aux différentes proportions de monoamide et imidazoline lauriques.

A partir des résultats du tableau I nous établissons le graphique 1,qui a en ordennées les absorbances et en abcisses la concentration en imidazoline.

Les points se trouvent alignés sur une droite dont la pente est= $\frac{\sum A_1}{\sum C_1}$ 0,515

A_1 = Absorbances des spectres

C_1 = Concentrations en imidazoline exprimées en 10^{-2} millimoles / 100g solution.

La concentration calculée à partir du valeur de l'absorbance ($\frac{\text{Absorbance}}{0,515}$) nous permet de calculer l'erreur par rapport à la concentration réelle de l'échantillon.

III- CONCLUSIONS

1- La liason =C=O des fonctions amide et ester, n'absorbe pas de façon appréciable à 230 mμ sur les spectres U.V. des imidazolines, dans les concentrations habituelles de travail.

2- Une ligne de base supérieure à 0, entre 300 et 270 mμ, indique une contamination lors de la préparation des solutions.

3- La corrélation absorbance- concentration d'imidazoline suit éxactement la loi de LAMBERT-BEER dans les limites des concentrations mises en jeu.

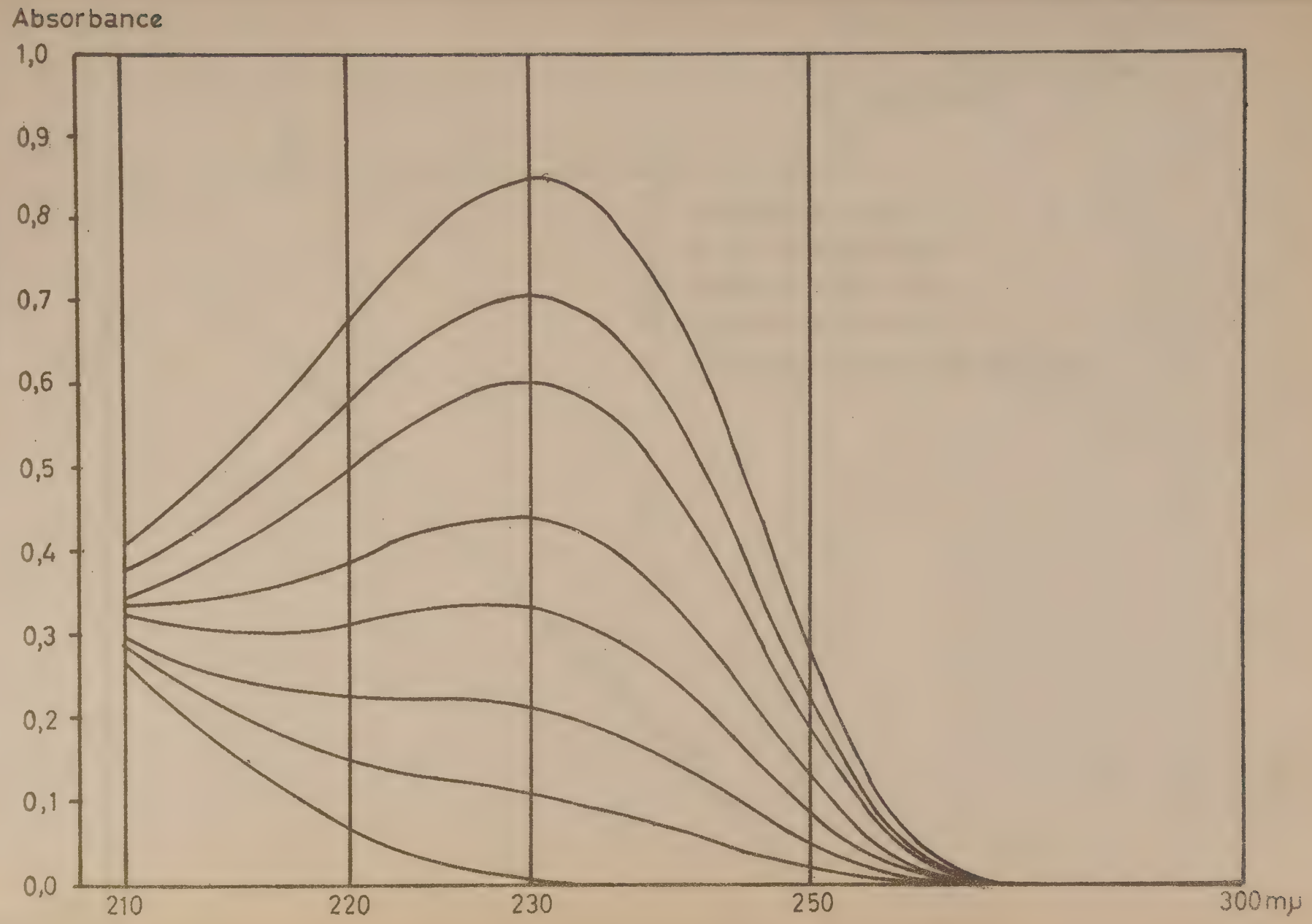
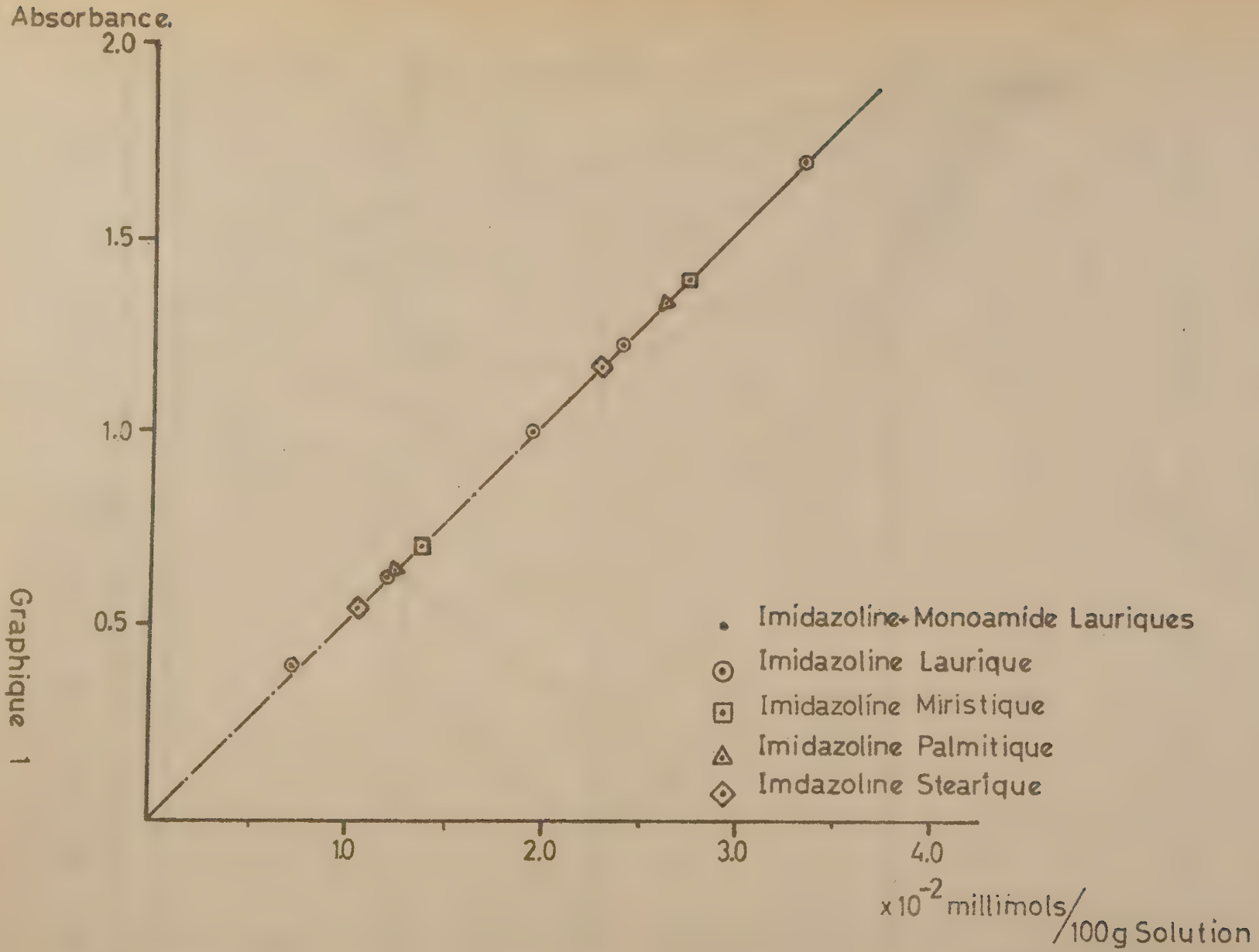


figure 6


Absorbance.
2.0
1.5
1.0
0.5
1.0
2.0
3.0
4.0
x 10^-2 millimols/100g Solution
Imidazoline+Monoamide Lauriques
Imidazoline Laurique
Imidazoline Miristique
Imidazoline Palmitique
Imdazoline Stearique

Graphique 1

4- La droite de calibration est valable pour toutes les alkyl-2 hydroxyéthyl-1 imidazolines à chaîne saturée, de composition arbitraire, pourvu que nous en connaissions leur poids moléculaire moyen

5- La concentration d'imidazoline, calculée à partir de l'absorbance, nous a donné une erreur relative égale ou inférieure à 1% dans 15 des préparations et environ égale à 2% dans les autres 4 préparations, excepté une qui donne une erreur relative de 4%

IV- SPECTROPHOTOMETRIE U.V. DIFFERENTIELLE.

Aux concentrations habituelles de travail, la fonction amide ne présente pas d'absorbance à 230 mμ , mais l'absorbance augmente au fur et à mesure que la longueur d'onde est plus petite. C'est un comportement normal, puisque la fonction amide présente un maximum d'absorbance à 208 mμ , ce que nous avons confirmé expérimentalement de façon qualitative. Si nous augmentons 5 fois la concentration en monoamide pure dans la solution éthanolique (spectre M de la figure 7) nous observons une augmentation sensible de l'absorbance à partir de 250 mμ .

Les solutions 5 fois plus concentrées sont intéressantes pour avoir plus de précison dans le dosage de l'imidazoline dans un produit de réaction que nous soupçonnons avoir un % d'imidazoline faible.

Si nous éxaminons les solutions à doser avec de l'éthanol pur dans la cuve témoin, nous avons des spectres qui ne présentent pas de maximum à 230 mμ et l'existence

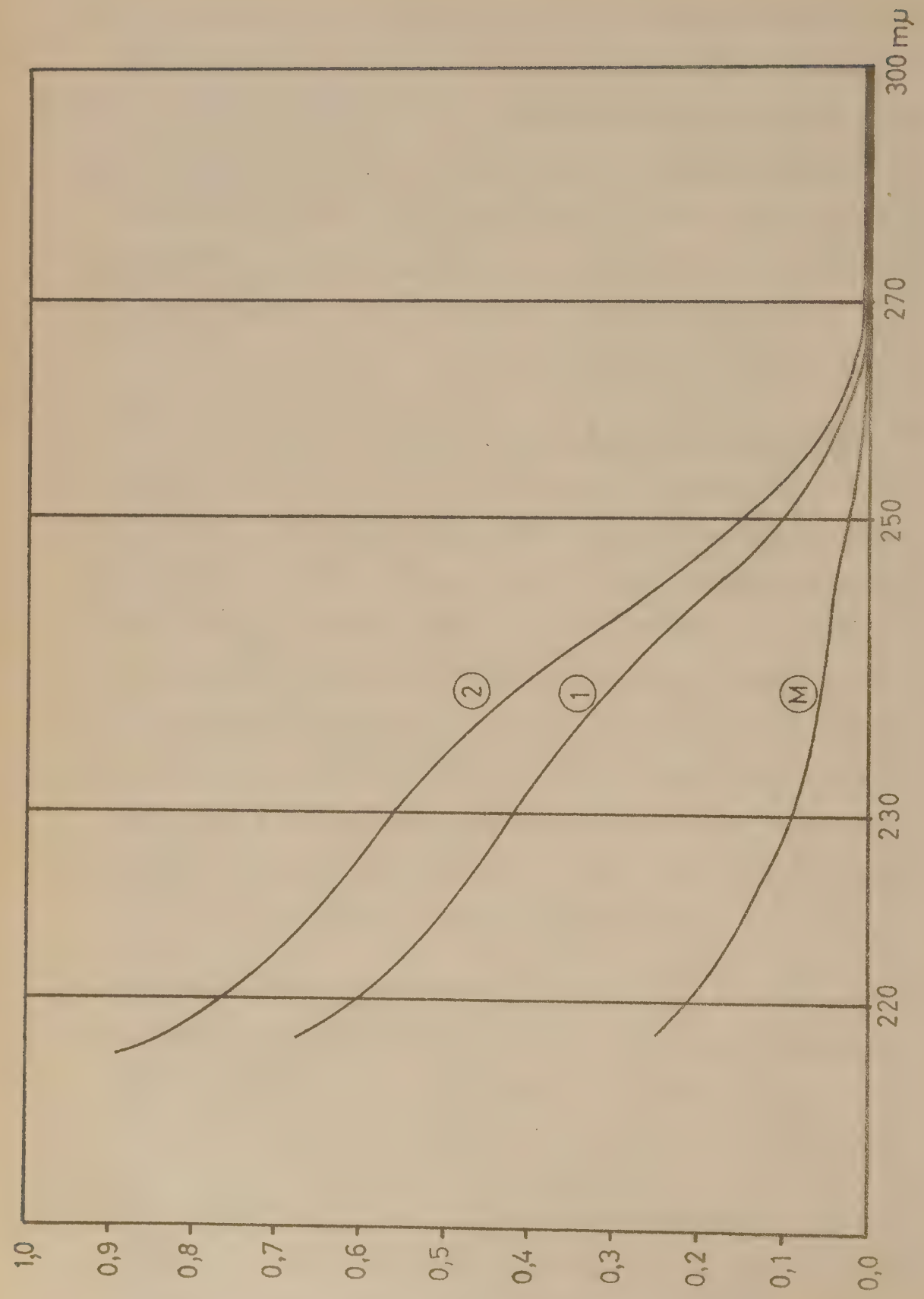


figure 7

Absorbance

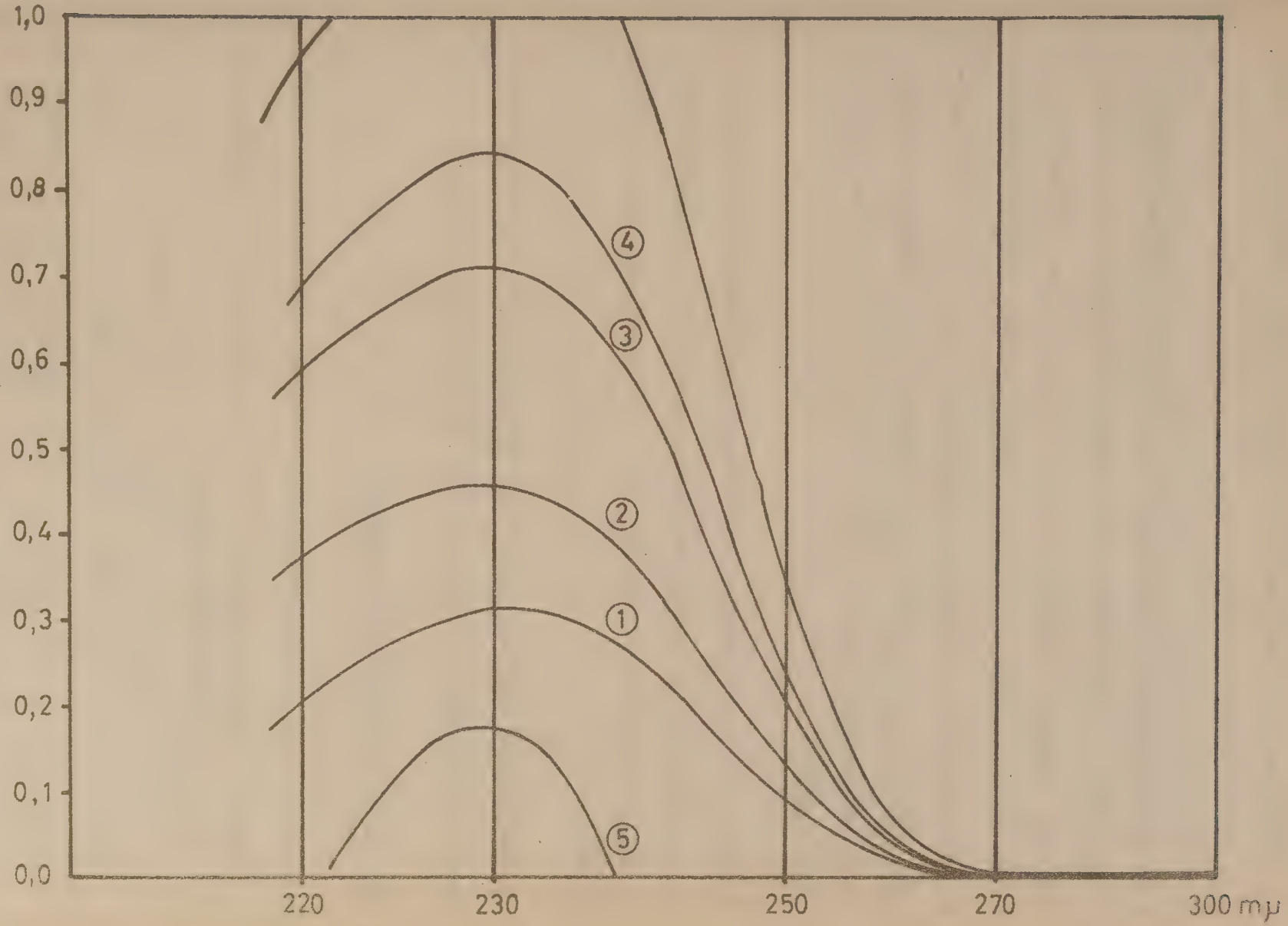


figure 8

../...

de l'imidazoline ne peut être mise en évidence.(voir spectres 1 et 2 sur la figure 7).

Par contre, quand nous substituons dans la cuve témoin, l'éthanol par une solution de monoamide pur à une concentration telle, qu'elle soit vis à vis de la concentration de la solution à doser, dans le mème rapport que le % présumé des composants chimiques autres que l'imidazoline vis à vis du total du problème, les spectres présentent un maximum très évident à 230 mμ (voir spectres de la figure 8).

Nous avons suivi cette méthodique pour doser l'imidazoline du produit de réaction acide laurique/aminoéthyléthanolamide relation molaire 1/1,4 à la temperature de 150 ± 2ºC.

La référence est une solution éthanolique de monoamide pur à la concentration de 4,58 10^{-2}g/100 g. solution.

Les résultats du dosage sont:

Temps	Concentration 10^{-2}g/100g.Sol.	Absorbance	%Imidazoline
1 h.	4,98	0,325	3,36
2 h.	4,85	0,475	5,20
3 h.	4,83	0,730	7,75
4 h.	4,72	0,860	9,62
5 h.	4,84	1,190	12,90

CHAPITRE V

REACTION ACIDE LAURIQUE ET AMINOETHYLETHANOLAMINE

GENERALITES

I- CONSIDERATIONS GENERALES.

II- TEMPERATURE MINIMUM DE FORMATION D'IMIDAZOLINE.

III- COMPOSANTS POSSIBLES DANS LE MELANGE DE REACTION.

IV- ANALYSE DU MELANGE DE REACTION.

V- DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE REACTION

INFLUENCE DES VARIABLES DE REACTION

I- INFLUENCE DE LA PROPORTION MOLAIRE.

II- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

III- INFLUENCE DU TEMPS DE REACTION.

REACTION ACIDE GRAS ET AMINOETHYLETHANOLAMINE

I- CONSIDERATIONS GENERALES

En resumant la bibliographie existente sur la synthese des alkyl-2 imidazolines en milieu alcalin il parait que:

1- La réaction de l'ester méthylique avec l'éthylène diamine necésite de deux étapes successives bien différentiées.

a- La formation de monoacyléthylénediamine à température basse: 110-120ºC

b- La cyclisation postérieure à 225ºC à l'aide d'oxyde de calcium.

Cependant les monoacyléthylénediamines subissent aussi la deshydratation soit par effet conjoint de vide et de température quand on essaye la purification par distillation soit par effet de températures élevées:

2- La réaction des acides gras avec les diéthylènetriamine, aminoéthyléthanolamine ou poliéthylènepoliamines, se fait ă des temperatures elévées de l'ordre de 240-270ºC. ou par distillation azéotropique avec du xylène à 140-180ºC. Cette synthèse est décrite comme une réection en deux étapes: la formation d'amide et une molécule d'eau et ensuite deshydratation de l'amide, pour donner l'imidazoline et une seconde molécule d'eau.

Nous avons porté notre attention sur les acides saturés et l'aminoéthyléthanolamine pour l'étude de la cyclisation.

../...

La réaction se déroule toujours selon un procéssus bien défini.

L'acide gras saturé et l'aminoéthyléthanolamine sont chauffés lentement dans le réacteur jusqu'à fusion de l'acide gras. C'est à ce moment qu'a lieu la formation rapide du savon d'amine, réaction fortement éxothermique qui fait monter la température de 60-70 à 110ºC. Le produit atteint une viscosité maximum qui diminue au fur et à mesure que nous élevons la température.

Si nous continuons à chauffer, le dégagement d'une molécule d'eau par molécule d'acide gras mis en jeu, débute à 150ºC. Ce dégagement gazeux se fait assez rapidement entre 150-160ºC. Apres 4-5 heures de réaction il n'y a plus de condensation dans le réfrigerant et il nous faut augmenter la temperature graduellement jusqu'à 200ºC pour éliminer la deuxième molécule d'eau. Cette ètape s'accomplit beaucoup plus lentement, 8 heures à peu prés.

La répétition de cette observation expérimentale, et la lecture de la bibliographie permetrait en principe d'identifier les deux étapes trés différentiées de la synthèse avec les deux réactions succesives de formation d'imidazoline et de penser que c'est l'amidation qui se produit à 150-160ºC et que la cyclisation nécessite forcément des températures plus èlevées pour avoir lieu.

../...

II- TEMPERATURE MINIMUM DE FORMATION D'IMIDAZOLINE

C'est avec cette ideé préconçue que nous avons examiné les spectres U.V. des solutions du produit de réaction d'acide laurique avec l'aminoéthylétanolamine dans la proportion 1/1,2 apres 4 et 6 heures de réaction à 150÷160ºC.

Nous constatons avec surprise que les spectres présentent une nette absorbance à 230 mμ , donc que l'imidazoline se trouve déjà présente en proportion considérable dans les produits de réaction à la température que nous avons consideré, jusqu'à présent, comme propre exclusivement à l'amidation.

Dans le but d'étudier qualitativement la température minimum de formation d'imidazoline nous avons preparé une synthèse dans le rapport 1/1,2 en fixant la temperature à 100ºC. pendant 2 heures, plus une heure à 120ºC, plus 1 heure additionnelle à 140ºC. Nous avons prélevé des échantillons à la fin de chacune de ces étapes.

L'analyse U.V. nous donne les résultats suivants:

Echant.	Conc.échant.	Absorbance	Imidazoline $\frac{10^{-2} \text{ milli-moles.}}{100g \text{ sol.}}$	Imidazoline $\frac{10^{-2} g.}{100g. \text{ sol.}}$	%Imidazoline.
1	0,73	0,03	0,05	0,013	1,85%
2	0,683	0,075	0,14	0,037	5,4 %
3	0,78	0,145	0,28	0,074	9,5 %

../...

Bien que la lecture de la concentration en fonction de l'absorbance soit peu précise, puisque nous nous trouvons dans la zone du graphique où l'erreur relative est la plus grande nous pouvons tirer les conclusions suivantes.

1- La formation d'imidazoline est pratiquement nulle à 100 ºC.

2- La cyclisation se produit dès que la température est suffisamment élevée pour que la deshydratation soit possible.

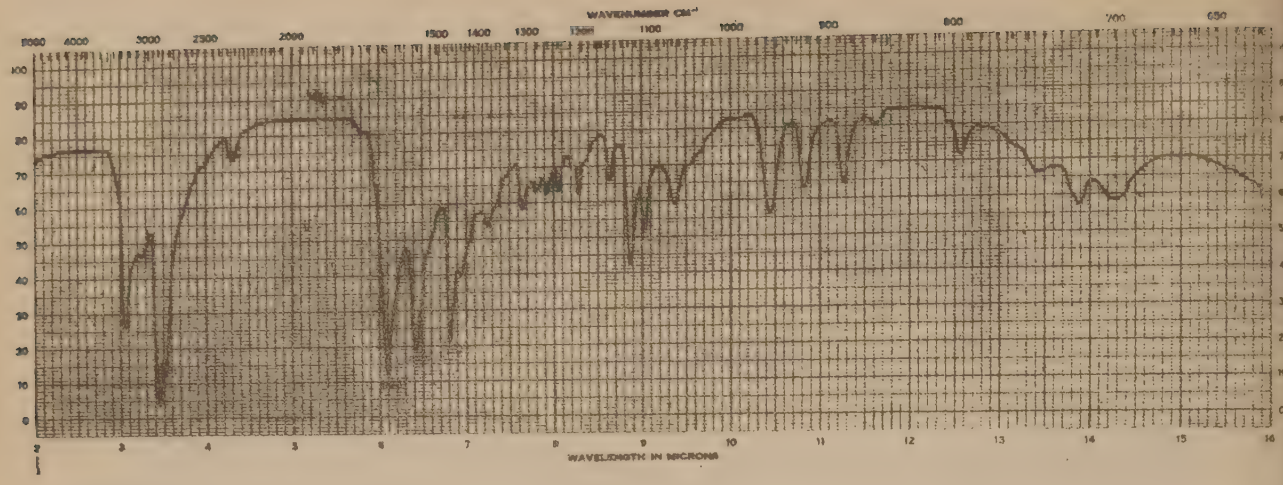
Les spectres I.R. du produit de réaction à 150-160ºC. (spectre nº 1 figure 9) et de l'échantillon final de la réaction à temperature progressive (spectre nº 2 figure 9) permettent de constater:

1- La formation d'amide par la bande amide I à 1640 cm^{-1}.

2- L'inéxistence d'acide gras libre, qui se trouve sous forme de savon d'amine et présente un absortion à 1550 cm^{-1} s'additionnant à celle de l' mide II.

3- La deshydratation du savon pour donner l'amide fait diminuer l'intensité de la bande à 1550cm^{-1} et augmenter celle de la bande à 1640 cm^{-1},

4- La présence d'imidazoline peut être confirmée, sans être trop catégorique, par l'épaulement que présente la bande d'amide I à 1625 cm^{-1}, qui correspond à la vibration -C=N- de l'imidazoline.


WAVENUMBER CM⁻¹
WAVELENGTH IN MICRONS

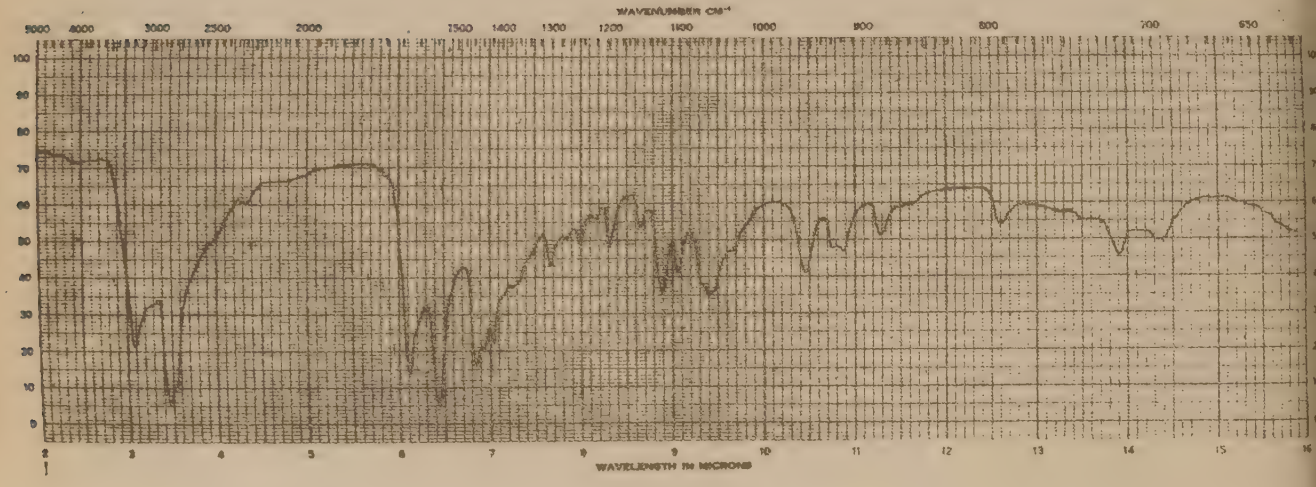

WAVENUMBER CM⁻¹
WAVELENGTH IN MICRONS

figure 9

III- COMPOSANTS POSSIBLES DANS LE MELANGE DE REACTION

Dans une publication précédente (26) nous avons exposé l'étude de la réaction des acides gras et de l'aminoéthyléthanolamine.

La trifonctionnalité de l'aminoéthylétanolamine et la cyclisation à basse temperature élargissent le nombre de réactions possibles avec les acides gras. La figure 10 montre les diverses reactions pouvant avoir lieu.

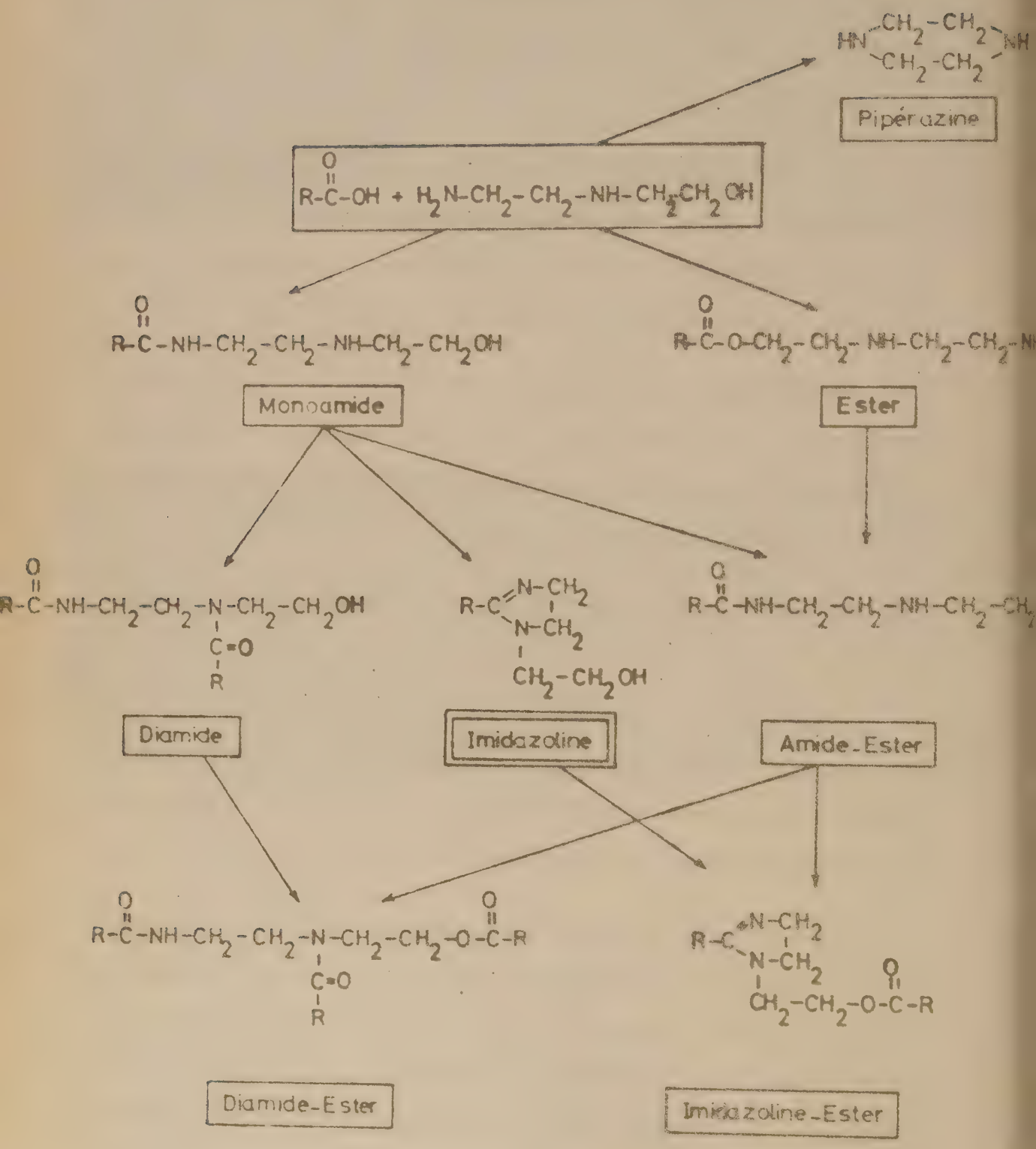
En comptant les deux constituants de départ le mélange réactionnel final peut donc comporter 10 individus chimiques différents, mais dont les propriétés sont trés voisines, ce qui rendra le dosage de chacun d'eux délicat.

Toutefois deux faits permettent d'envisager une simplification:

a- La déshydratation de l'aminoéthyléthanolamine pour donner la pipérazine est trés peu problable car celle-ci doit être catalysée par certains corps, tels le nickel Raney, l'alumine ou le chromite de cuivre (27-28).

b- La réaction d'amidation est environ 20 fois plus rapide que celle d'estérification dans le milieu fortement alcalin que nous utilisons. Aussi il existera une notable différence de probabilité de formation entre les divers composants: la proportion d'amide-ester sera pratiquement négligeable car celui-ci se forme, soit par estérification de la monoamide (réaction lente), soit par amidation

FIGURE 10


Pipérazine
Monoamide
Ester
Diamide
Imidazoline
Amide-Ester
Diamide-Ester
Imidazoline-Ester

de l'ester (qui est en trés faible concentration); pour les mêmes raisons, les concentrations en diamide-ester et en imidazoline-ester seront aussi trés faibles.

Il reste par suite en présence dans le mélange final les 6 composés majoritaires: acide gras libre, amine libre , monoamide, ester, diamide et imidazoline.

IV- ANALYSE DU MELANGE DE REACTION

1- Acide gras et aminoéthylétanolamine non combinés

L'acide gras non combiné qui est sous forme de savon se dose parfaitement en milieu non aqueux par l'hydroxyde de sodium.

Par contre, l'aminoéthylétanolamine non combinée se trouve libre et sous forme de savon, et si nous extrayons la solution chloroformique du produit de réaction par une solution saturée de chlorure de sodium c'est uniquement l'aminoéthyléthanolamine qui sera extraite et le savon d'amine restera dans la solution chloroformique.

L'extraction de la solution oú nous avons dosé au preá lable l'acide gras non combiné, qui forme maintenant un savon sodique, nous donne l'aminoéthylétanolamine non combinée totale, car les groupes amines ne sont plus bloqués par le radical acide.

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

On pèse exactement à peu prés 2 g. du produit de réaction.

../...

On ajoute 50 cc. de solution éthanol-chloroforme (60/40 en volume). L'air du récipient est déplacé par un courant d'azote et on laisse dissoudre à froid. Ces précautions donnent des résultats plus concordants. On titre par l'hydroxyde de sodium jusqu'à virage à la phénolphtaleine.

On ajoute 50 cc. de chloroforme et on fait les extractions avec une solution saturée de chlorure de sodium . On rassemble les solutions aqueuses et on titre potentiométriquement avec une solution d'acide chlorhydrique 0'1N

VALIDITE DE LA TECHNIQUE

Nous avons préparé un savon d'amine en chauffant à 100ºC jusqu'à formation d'une phase unique les quantités suivantes:

Acide Laurique (P.M. 200)	5.007 g.
Aminoéthyléthanolamine(98% de pureté)	3.160 g.
	8.167 g.

Meq. Acide Laurique théorique 5,007/0,200.8,167 =3,06meq/g

Meq. Amine libre 3,160.0,98/0,052.8,167=7,28 "

La titration inmediate nous donne:

en milieu chloroforme-éthanol 3,04 meq/g d'acide

en milieu éthylèneglycol-isopropanol 7,27 meq/g d'amine

Le lendemain la titration de la solution aqueuse d'extraction nous donne 7,14 meq/g soit 98,4% par rapport à la valeur théorique. Nous avons refait la titration du savon d'amine en milieu chloroforme-éthanol qui nous donne 2,98 meq/g d'acide ce qui correspond aussi au 98,5% du théorique.

../...

La différence de valeurs par rapport aux théoriques est certainement occasionnée par une absortion d'humidité ambiante, au cours des manipulations, de un 1,5% car le savon d'amine est extraordinairement hygroscopique.

Nous avons constaté expérimentalement l'hygroscopicité du savon: en effet un échantillon de savon d'amine laissé en contact à l'atmosphère augmente un 4,8% de poids aprés 24 heures et de 17% aprés une semaine.

2- Imidazoline.

L'analyse quantitative de l'imidazoline se fait par spectrophotométrie U.V. selon la technique décrite dans le chapitre précédent.

3- Monoamide, Diamide et ester

Nous n'avons pas trouvé de méthode pour analyser séparement chacun de ces composants mais par calcul nous pouvons déterminer leurs concentrations relatives.

Nous connaissons par pesée les proportions initiales d'acide gras et d'aminoéthyléthanolamine. Aprés chaque réaction nous recueillons dans un piège le produit distillé, dont nous titrons l'acidité et l'alcalinite qui nous indiquent les meq. d'acide et d'aminoéthyléthanolamine qui ont été entrainés par l'eau formée en cours de réaction. En général ces valeurs sont négligeables.

Les valeurs d'acidité et alcalinité initiales sont corrigées en fonction du distillat (eau + amine).

../...

La titration potentiométrique en milieu éthyléneglycol-isopropanol par une solution d'acide chlorhydrique fournit la valeur de la totalité des groupes amines libres.

Connaissant la proportion d'aminoéthyléthanolamine libre, d'acide gras libre et d'imidazoline nous calculons les meq. d'acidité et d'alcalinité combinés par g. du mélange monoamide-diamide-ester, ce qui nous permet d'établir un systeme de 3 équations à 3 inconnues.

Ainsi dans 1 gramme du mélange Monoamide + diamide+ ester:

$$\text{Acidite combinée} = \frac{\text{Acidite théorique} - (\text{Acidite libre} + \text{Acidite combinee a l'imidazoline})}{(\%\ M + D + E)}$$

$$\text{Alcalinite Combinée} = \frac{\text{Alcalinite théorique} - (\text{Alcalinité libre totale} + \text{Alcalinite combinee à Imidazoline})}{(\%\ M + D + E)}$$

Dans la détermination des composants qui se dosent directement, l'erreur relative des titrations varie entre 0,5à 1%

Par différence à 100 nous avons avec une précision acceptable le pourcentage global de monoamide, diamide et ester.

Par contre, dans le calcul des pourcentages relatifs des 3 composants l'erreur principale se présente dans le calcul d'acidité et d'alcalinité combinées par g. de mélange Monoamide + Diamide+ Ester, principalement dans le cas de l'alcalinité. Car le résultat de la soustraction est petit par rapport à la valeur initiale d'alcalinité et l'e-

../...

rreur relative augmente au fur et à mesure que le % d'imi dazoline formée est plus grand.

Methode de Calcul

Pour établir le systéme d'équations on tient compte du fait que:

L'amide a 1 fonction acide et 1 fonction amine combinées

L'ester a une fonction acide et aucune fonction amine com binées.

La diamide a 2 fonctions acides et 2 fonctions amines com binées.

Le systéme d'équations sera donc:

$$\text{Monoamide} + \text{Ester} + \text{Diamide} = \text{lg.}$$

$$\frac{\text{Monoamide}}{\text{P.M.Monoamide/1000}} + \frac{\text{Ester}}{\text{P.M.Ester/1000}} + \frac{2\ \text{Diamide}}{\text{P.M.Diamide/1000}} = \frac{\text{Meq. Acidité Combinés}}{\text{lg. M+ D + E}}$$

$$\frac{\text{Monoamide}}{\text{P.M.Monoamide/1000}} + + \frac{2\ \text{Diamide}}{\text{P.M. Diamide/1000}} = \frac{\text{Meq. Alcalinité Combinés}}{\text{lg M+ D + E}}$$

V- DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE REACTION.

Les synthèses à partir d'acide gras et d'aminoáthylétanc lamine ont été effectuées dans un appareil en verre à joints rodés qui comporte:

../...

1- Un reacteur avec un tube capillaire pour faire un barbotage d'azote au sein du produit de réaction. Le réacteur plonge dans un bain thermostaté de silicone.

2- Deux tubes réfrigérés par un bain de glace + chlorure de sodium pour condenser les vapeurs dégagées au cours de la réaction,

La jonction du réacteur au ler. tube est en verre et du ler. au 2ème en polythène souple.

Leschéma de l'appareil se trouve sur la figure 11.

INFLUENCE DES VARIABLES DE REACTION

Nous avons cherché à déterminer le rôle des trois facteurs principaux qui peuvent intervenir dans la réaction d'un acide gras avec l'aminoéthyléthanolamine la proportion molaire initiale, la température et le temps de réaction. Les produits de départ ont été de l'acide laurique (A.L.) à 99,5% (determiné par chromatographie en phase gazeuse) et de l'aminoéthylétanolamine (A.E.E.) à 98% (déterminée par titrage en milieu éthylèneglycol-isopropanol).

I- INFLUENCE DE LA PROPORTION MOLAIRE

Pour étudier l'influence de la proportion molaire initiale, sur la formation des composés primaires, nous avons choisi une température de 150-160ºC. A celle-ci les proportions molaires A.L./A.E.E. ont été successivement de 1/1, 1/1,2 et 1/1,4 et les analyses ont été effectuées aprés 2,4 et 6 heures de réaction.

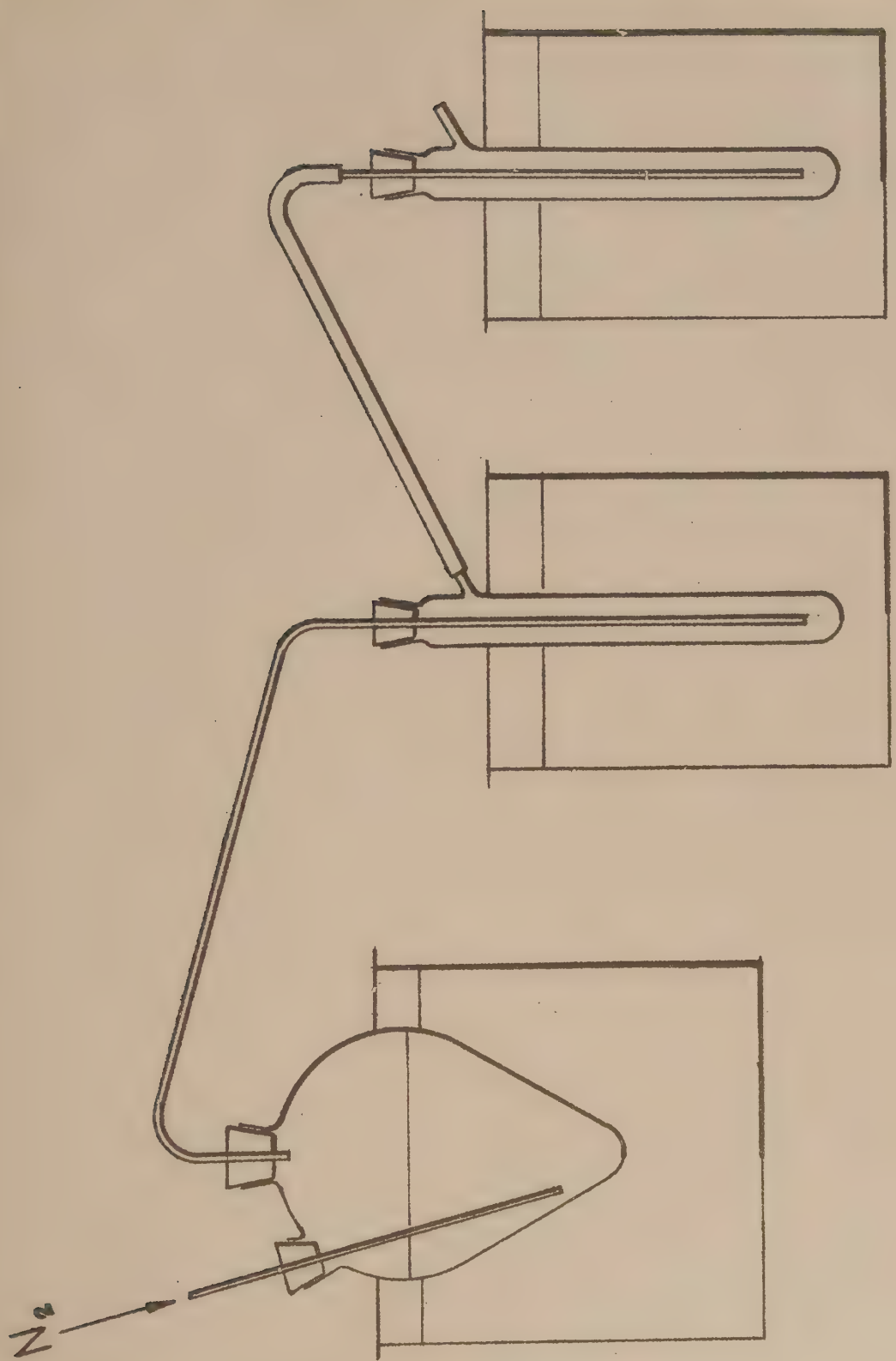


figure 11

1/1,2		1/1,4		
4 Heures	6 Heures	2 Heures	4 Heures	6 Heures
62,4meq 147 " L/1;18	62,5meq 147 " 1/1,18	50meq. 137,5" 1/1,375	50meq 137 " 1/137	50meq 136,5 " 1/1,365
19,1155g	18,830g	16.5425g	16,4265g	16,3185g
3,26meq 7,70 "	3,32meq 7,81 "	3,02meq 8,32 "	3,04meq 8,34 "	3,06meq 8,36 "
0,237meq/g 2,17 " 4,79 " 20,-%	0,16 meq/g 1,95 " 4,72 " 35,-%	0,385meq/g 3,65 " 5,72 " 9,3%	0,200meq/g 3,00 " 5,55 " 13,5%	0,110meq/g 2,85 " 5,50 " 18,-%
0,745meq/g	0,930meq/g	0,347meq/g	0,503meq/g	0,629meq/g
4,7% 11,3% 20,0% 64,0%	3,2% 10,0% 25,0% 61,8%	7,7% 18,9% 9,3% 64,1%	4,0% 15,6% 13,5% 66,9%	2,2% 14,8% 18,0% 65,0%
3,58meq/g 3,39 "	3,60meq/g 3,49 "	3,57meq/g 3,51 "	3,50/meq/g 3,43 "	3,57meq/g 3,43 "
3,58meq/g 3,43meq/g			3,55meq/g 3,46meq/g	
5% 12% 83%			2,5% 6,5% 91,0%	
4,7 % 11,3 % 3,2 % 7,7 % 51,1 % 20,0 %	3,2 % 10,0 % 3,1 % 7,5 % 51,2 % 25,0 %	7,7 % 18,9 % 1,6 % 4,1 % 58,2 % 9,3 %	4,0 % 15,6 % 1,6 % 4,3 % 61,0 % 13,5 %	2,2 % 14,8 % 1,6 % 4,2 % 59,0 % 18,0 %
3,8 % 9,2 % 63,0 % 23,8 %	3,5 % 8,6 % 59,1 % 28,8 %	2,2 % 5,6 % 79,6 % 12,6 %	2,0 % 5,2 % 76,0 % 16,8 %	1,9 % 5,1 % 71,3 % 21,7 %

Proportion Molaire	1/1			1/1,
Temps de reaction	2 Heures	4 Heures	6 Heures	2 Heu
Proportions Initialles				
Acide Laurique	50 meq	49,8 meq	50 meq	62,35
Aminoéthyléthanolamine	99 "	98 "	98 "	148
Proportion Molaire	1/0,99	1/0,985	1/0,985	1/1,19
Poids produits reaction	14,4820g.	14,3065g.	14,0780g.	19.610
Acidité Théorique	3,46meq/g	3,48meq/g	3,55meq/g.	3,18m
Alcalinité Théorique	6,83 "	6,85 "	6,96 "	7,55
Données Analytiques				
Acidité libre	0,383meq/g	0,160meq/g	0,113meq/g	0,51
Alcalinite extraite	1,60 "	1,04 "	0,856 "	3,05
Alcalinité libre totale	3,90 "	3,67 "	3,66 "	5,00
Imidazoline	22,6%	34,0%	36,2%	13,0%
Acidité et alcalinité combinées à l'Imidazoline	0,842meq/g	1,26meq/g	1,35meq/g	0,48
Acide Laurique libre	7,65%	3,20%	2,25%	10,2
Aminoéthyléthanolamine	8,40%	5,40%	4,45%	15,7
Imidazoline	22,60%	34,00%	36,2%	13,0
Ester+Diamide+Monoamide	61,35%	57,40%	56,90%	61,1
Dans 1 g du mélange de Ester+diamide+Monoamide				
Acidite combinée	3,66meq/g	3,60,eq/g	3,68meq/g	3,5
Alcalinite combinée	3,41 "	3,35 "	3,43 "	3,4
Valeurs moyennes				
Acidite combinée		3,65meq/g		
Alcalinité combinée		3,40meq/g		
%Relatif de Composants				
Ester		7%		
Diamide		19%		
Monoamide		74%		
Analyse Totale				
Acide aurique	7,65 %	3,20%	2,25 %	10,2
aminoéthyléthanolamine	8,40%%	5,40%	4,45 %	15,7
Ester	4,30 %	4,- %	4,00 %	3,0
Diamide	11,65 %	11,- %	10,70%	7,3
Monoamide	45,40 %	42,40%	42,20 %	50,8
Imidazoline	22,60 %	34,-%	36,20 %	13,0
Proportions relatives				
Ester	5,- %	4,40%	4,30%	4,0
Diamide	13,90%	12,- %	11,50%	9,8
Monoamide	54,20%	46,40%	45,40%	68,5
Imidazoline	26,90%	37,20%	38,90%	17,5

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II, où figurent d'une part l'analyse du mélange total, d'autre part la composition du mélange des produits de la réaction.

De celui-ci on peut tirer les conclusions suivantes:

1- A 150-160ºC, même en des temps relativement courts, le pourcentage d'imidazoline formé est important.

2- Pour un temps de réaction donné, l'augmentation de la quantite d'A.E.E. favorise la formation de monoamide, et diminue celle des autres, produits et notamment de ceux qui sont défavorables: esters et diamide; elle favorise aussi l'augmentation de la proportion potentielle d'imidazoline (c'est-à-dire du total monoamide + imidazoline).

C'est pourquoi les essais suivants seront effectués avec un rapport A.L./A.E.E. égal à 1/1,4.

II- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

La zone de température qui nous semble la plus intéressante à étudier en vue de la réaction de cyclisation est celle qui va de 170ºC jusqu'a 200ºC. Les températures supérieures à 200ºC. pourraient conduire à une coloration trop accentuée du produit final.

Nous avons prépare une série de réactions avec la relation molaire 1/1,4. Nous avons maintenu la température entre 150-160ºC. pendant 5 heures et ensuite nous avons élévé celle-ci jusqu'à 175,185,195 et 200ºC. respectivement en

la fixant pendant 2 heures et demi.

Les résultats analytiques du produit final de chaque réaction se trouvent dans le tableau III.

Le problème du calcul du % relatif d'ester, de diamide et de monoamide, par suite du manque de précision dans le calcul de l'acide et de l'amine combinés dans le mélange ester-diamide-monoamide, s'accentue maintenant de telle sorte, à cause de la grande proportion d'imidazoline formée, que les solutions mathématiques ne sont plus valables et que nous ne pouvons, donner avec précision que la valeur totale des trois composants: L'examen des resultats conduit aux conclusions suivantes:

1- Tout l'acide laurique est entré en réaction, mais la teneur en A.E.E. n'etant guére inférieure à celle indiquée dans la dernière colonne du tableau I, celui-ci a surtout formé de la diamide (et non pas de la monoamide). D'autre part la teneur en A.E.E. reste pratiquement constante.

2- L'élévation de température dans la deuxième partie de la réaction favorise la formation d'imidazoline, et ce, dans les conditions expérimentales choisies, de façon linéaire avec la température, avec une augmentation de 17,5% environ pour 10ºC. Voir sur la figure 12, la représentation graphique de la formation de l'imidazoline en fonction de la température. L'imidazoline est exprimée en % relatif par rapport au mélange monoamide + diamide+ester+ imidazoline.

Tableau nº III

ératiure de Reaction	175ºC.	185ºC.	195ºC	200ºC.
té théorique	3,11meq/g	3,15meq/g	3,20meq/g	3,20meq/g
inité théorique	8,55 "	8,62 "	8,70 "	8,80 "
ées analytiques				
te libre	néant	néant	néant	néant
inité libre extraite	2,35meq/g	2,49meq/g	2,41meq/g	2,45meq/g
inite lúbre totale	5,48 "	5,48 "	5,51 "	5,61 "
zoline	35 %	50 %	63,5 %	73,4 %
béthyléthaanolamine	12,20 %	13 %	12,5 %	12,80 %
zoline	35 %	50 %	63,5 %	73,40 %
-Diamide-Monoamide	52,80%	37 %	24,0 %	13,80 %
te et Alcalinité				
nées à l'Imidazoline	1,30meq/g	1,86meq/g	2,37meq./g	2,73meq/g
te combinée	1,81 "	1,29 "	0,83 "	0,47 "
combinée	1,77 "	1,28 "	0,82 "	0,46 "
l g. du mélange de				
-Diamide-Monoamide				
te combinée	3,43meq/g	3,49meq/g	3,46meq/g	3,41meq/g
inité combinée	3,38 "	3,46 "	3,42 "	3,34 "
r moyenne				
té combinée		3,45meq/g		
inité conbinée		3,40 "		
se des composants				
zoline	40 %	57,5 %	72,5%	84,20%
+Diamide+Monoamide	60%	42,5 %	27,5%	15,80%

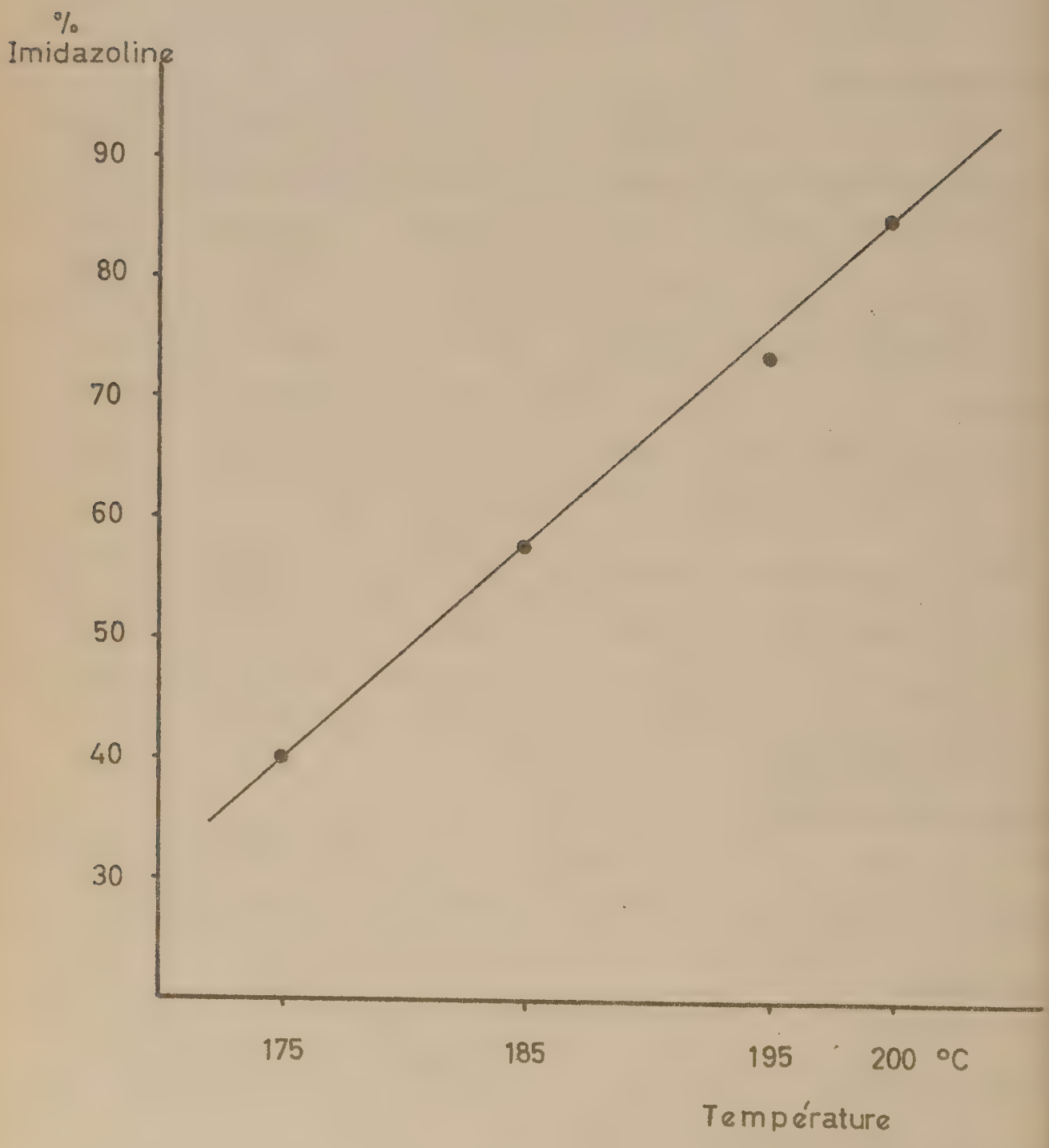


figure 12

III- INFLUENCE DU TEMPS DE REACTION

Les résultats précédents ayant mis en évidence le grand rôle joué par la température, il est apparu nécessaire de contrôler de plus prés celle-ci dans les essais suivants. Aussi ceux-ci ont-ils été effectués à des températures constantes à 2º prés, au lieu de l'être dans une fourchette de 10ºC.

Le tableau IV donne les résultats obtenus pour des réactions effectuées à 150ºC ± 2ºC et pendant des temps de 1 à 5 heures, et le tableau V ceux obtenus pour des reactions effectuées à 200º ± 2ºC, aprés une premiére période de 5 heures à 150º ± 2ºC.

L'examen de ces résultats montre que, pour un rapport fixe: A.L./A.E.E. et à température constante, la formation d'imidazoline est à peu prés une fonction linéaire du temps de réaction lorsque l'on opère à 150º, c'est-à-dire avec un faible taux de formation de celle-ci et que, pour la cyclisation à 200º, le pourcentage en imidazoline formée semble tendre vers une limite, ce qui est d'ailleurs évident d'aprés le schéma même des réactions et l'existence des produits autres (esters par exemple).

Si nous comparons les résultats obtenus à 150-160º (tableau II) et ceux obtenus à 150º ± 2ºC nous constatons un écart pratiquement constant de 4% en imidazoline. Etant donné ce qui a été montré précédement (1,7% par degré), on en déduit que les réactions effectuées à 150-160º sont

Tableau IV

Température de réaction	150ºC ± 2ºC.				
Temps de réaction	1h.	2h.	3h.	4h	5h
Acidité libre. meq/g.	1,11	0,73	0,48	0,40	0,35
Alcalinité Extraite meq/g.	4,95	4,30	3,77	3,49	3,35
Acide Laurique	22,30%	14,70%	9,65%	8,20%	7,00%
Aminoéthyléthanolamine	25,80%	22,80%	19,25%	18,40%	17,4 %
Imidazoline	3,40%	5,20%	7,75%	9,60%	12,9%
Ester-Diamide-Monoamide	48,50%	57,30%	63,35%	63,80%	62,7%
Proportions Relatives					
Imidazoline	6,5 %	8,3 %	10,85%	13.--%	17.--%
Ester-Diamide-Monoamide	93,5 %	91,7%	89,15%	87.--%	83.--%

Tableau V

Temperature de réaction	5 heures à 150 ± 2ºC et temps additionnel a 200º - 2ºC				
Temps de réaction a 200º C.	1h.	2h.	3h.	4h	5h.
Acidite libre meq/g.	0,174	0,037	0,012	néant	néan
Alcalinité libre meq/g.	2,61	2,48	2,38	2,30	2,2
Acide Laurique	2,5%	0,75%	0,25%	---	---
Aminoéthyléthanolamine	13,6%	12,80%	12,40%	12,00%	11,5
Imidazoline	24,4%	37,70%	45,30%	51,30%	57,5
Ester-Diamide-Monoamide	59,5%	48,75%	42,00%	36,70%	31,0
Proportions relatives					
Imidazoline	29,-%	43,60%	52,00%	58,5%	65,0
Ester-Diamide-Monoamide	71,-%	56,40 %	48,00%	41,50%	35,0

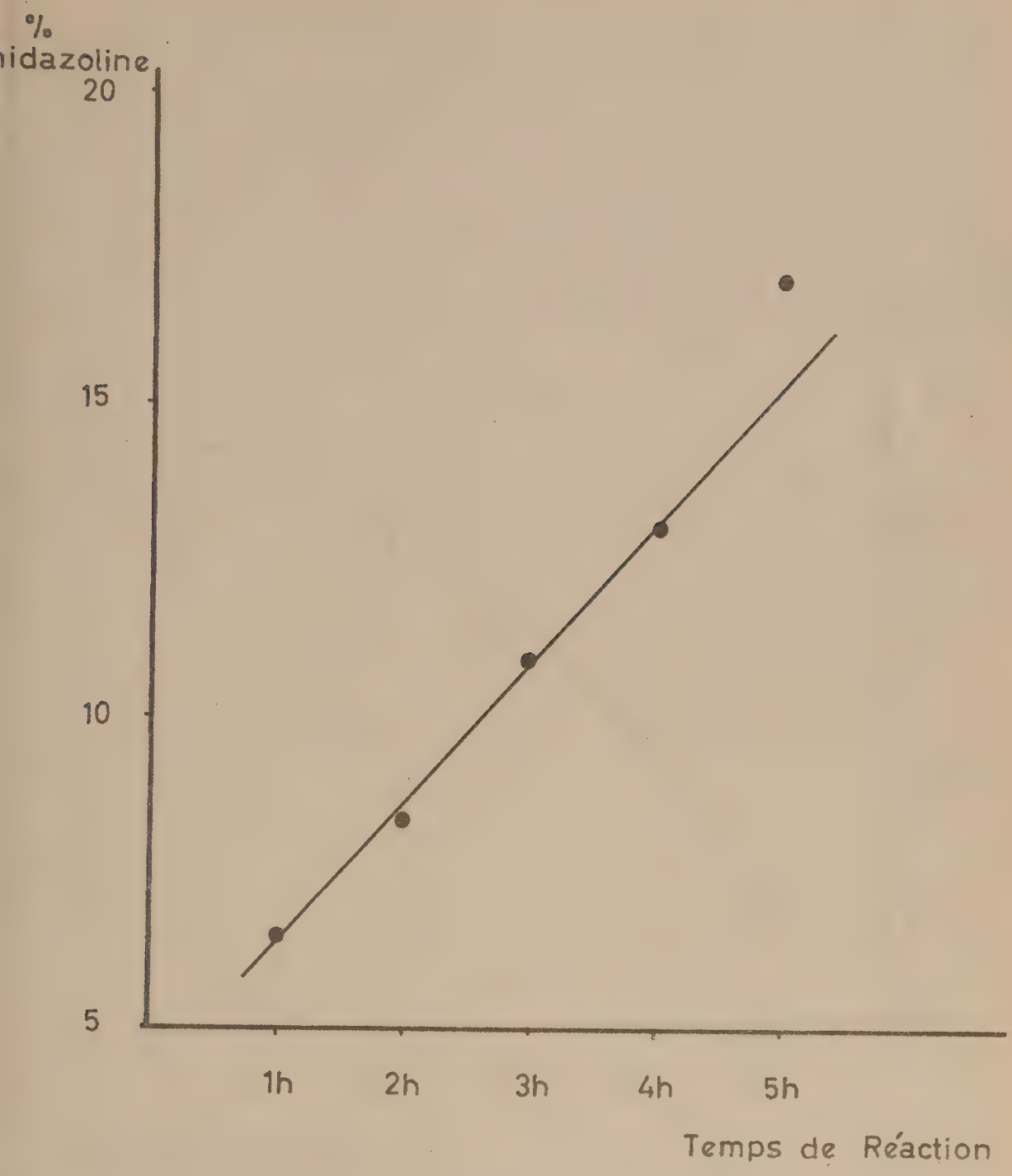


figure 13

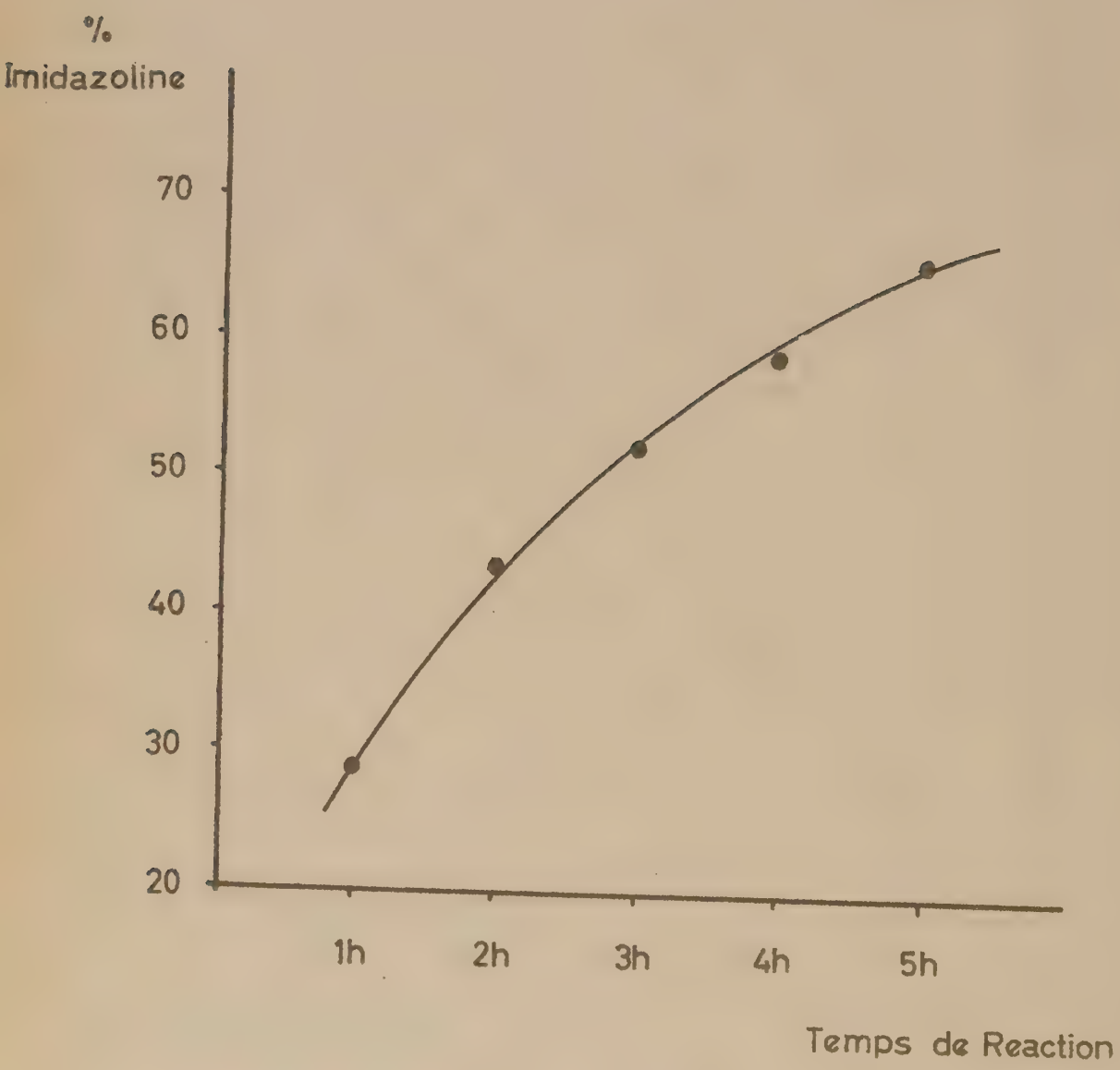


figure 14

équivalentes à des réactions qui auraient été effectuées à 152 ± 2º, et par suite que les résultats donnés sont parfaitement valables.

La formation d'imidazoline en fonction du temps de réaction est exprimée graphiquement sur les figures 13 et 14.

CHAPITRE VI

DONNES ANALYTIQUES DES IMIDAZOLINES PURES

I- TITRATION EN MILIEU NON AQUEUX.

II- DOSAGE DES ELEMENTS C.H.N.

III- TEMPERATURE D'EBULLITION

IV- TEMPERATURE DE FUSION

V- SPECTRES I.R. ET INTERPRETATION

VI- SPECTRE R.M.N. ET INTERPRETATION.

DONNES ANALYTIQUES DES IMIDAZOLINES PURES

Les analyses ont été effectuées sur des imidazolines qui ont subi une redistillation.

I- TITRATION EN MILIEU ETHYLENEGLYCOL-ISOPROPANOL

Imidazoline	meq. théoriques	meq. titrés
Laurique	0,868	0,867
Myristique	1,109	1,110
Palmitique	0,668	0,662
Stéarique	0,916	0,916

II- DOSAGE CARBONE - HYDROGENE - AZOTE

Dosages effectuées avec un"C-H analyser Coleman" et un "Analyser Coleman".

a- Imidazoline Laurique

Valeurs calculées C:71,59 %
H:12,02 %
N:10,44 %

Valeurs trouvées

Poids échantillon	C	H	N
7,133 mg	71,28 %	11,93 %	
5,763 mg	71,03 %	12,02 %	
10,16 mg			10,28 %
10,20 mg			10,64 %
Moyenne	71,16 %	11,98 %	10,46 %

b- Imidazoline Myristique

Valeurs calculées C:72,92 %
H:12,94 %
N: 9,45 %

../...

Valeurs trouvées

Poids échantillon	C	H	N
5,260 mg	72,94 %	12,22 %	
4,900 mg	73,01 %	12,35 %	
9,08 mg			9,63 %
11,76 mg			9,69 %
Moyennes	72,97 %	12,28%	9,66 %

c- Imidazoline Palmitique

Valeurs calculées C: 74,02 %
H: 12,42 %
N: 8,63 %

Valeurs trouvée

Poids échantillon	C	H	N
4,484 mg	74,12 %	12,46 %	
4,559 mg	73,74 %	12,08 %	
11,14 mg			8,56 %
11,63 mg			8,67 %
Moyennes	73,93 %	12,27 %	8,61 %

d- Imidazoline Stéarique

Valeurs calculées C: 74,94 %
H: 12,58 %
N: 7,94 %

Valeurs trouvées

Poids échantillon	C	H	N
7,459 mg	74,86 %	12,36 %	
5,060 mg	74,91 %	12,65 %	
14,66 mg			8,01 %
10,33 mg			8,05 %
Moyennes	74,88 %	12,50 %	8,03 %

III- TEMPERATURES D'EBULLITION

Les valeurs suivantes indiquent l'intervalle de température constaté au cours de la redistillation des imidazolines, la pression étant indiquée à 0,1 mm de Hg prés.

Imidazoline Laurique	175-180ºC	à 0,5 mm de Hg
Myristique	192-197ºC	
Palmitique	209-213ºC	
Stéarique	225-230ºC	

IV- TEMPERATURES DE FUSION

Les mesures ont été effectuées avec un appareil KOFLER.

Imidazoline Laurique	39-40ºC
Myristique	50-51ºC
Palmitique	59-60ºC
Stéarique	69-70ºC

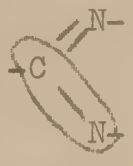
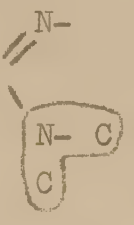
V- SPECTRES I.R. ET INTERPRETACION

Nous avons fait les spectres I.R. des imidazolines pures redistillées entre lamelles de chlorure de sodium sur un appareil BECKMAN I.R.4

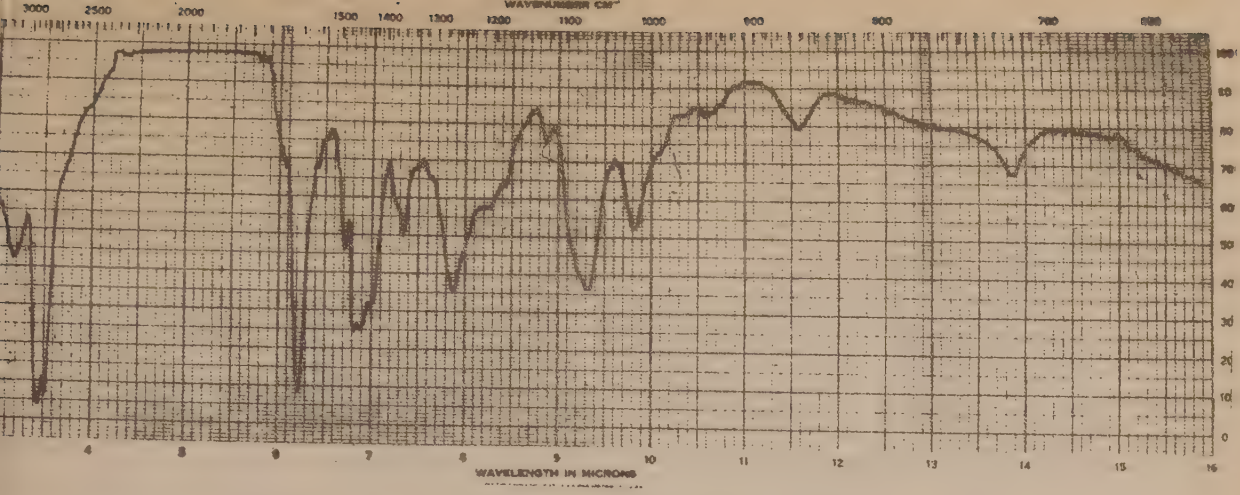
Pour préparer une couche mince, il a fallu fondre le produit et l'étendre sur les lamelles. Cependant les imidazolines palmitique et stéarique ont recristallisé sur les lamelles, à cause de leur température de fusion plus élevée ce qui complique leur spectre dans la région de 1.400 à 900 cm^{-1}, et nous oblige à faire une distinction dans leur interprétation.

L'interprétation a été faite à l'aide des travaux de CHAPMAN (29) et BEAVEN-JOHNSON (30).

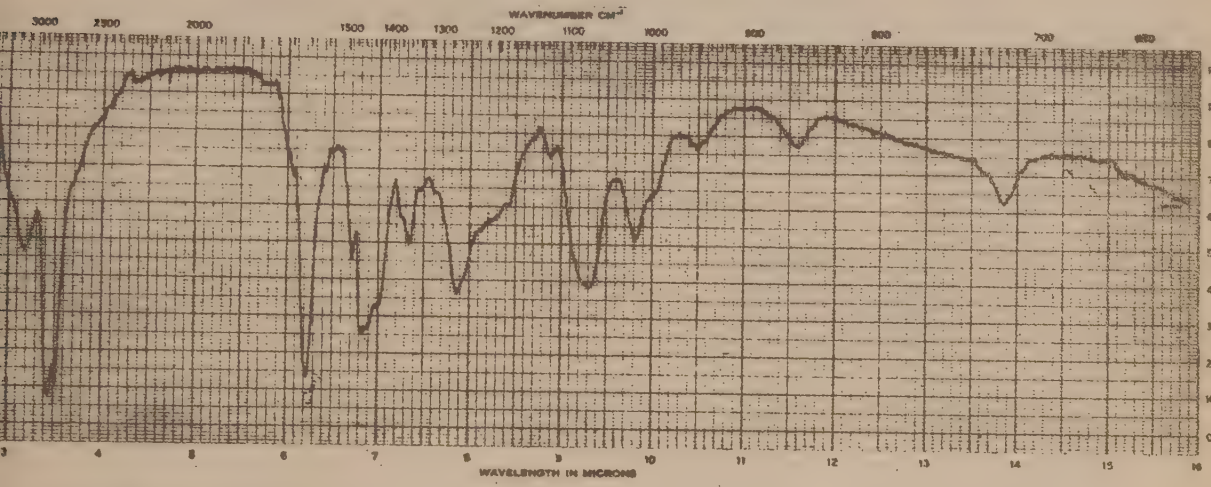
La localisation des bandes d'absortion des spectres I.R. se fait sur l'échelle de nombre d'onde et s'exprime en cm^{-1}:

cm^{-1}	Imidazolines laurique et myristique
3.250	Vibration de la liaison OH. La bande se trouve quelque peu déplacés vers les petits nombres d'onde par rapport à la position théorique, à cause d'une forte association moléculaire.
2.900 et 2.700	Vibration de CH aliphatique de différents types.
1.600	-C=N- cyclique.
1.420-et 1.490	Déformations du groupe $-CH_2-$ et CH_3
épaulement à 1.380	Déformation du groupe CH_3
1.360	Vibration  (Carbone aromatique)
1.270	Vibration  (Carbone aliphatique)
1.075 et 1.020	Amine tertiaire aliphatique. La bande à 1.075 est augmentée par l'absortion de la fonction -C-O-H de groupe hydroxile.
720	$-(CH_2)_n-$ quand $n > 5$

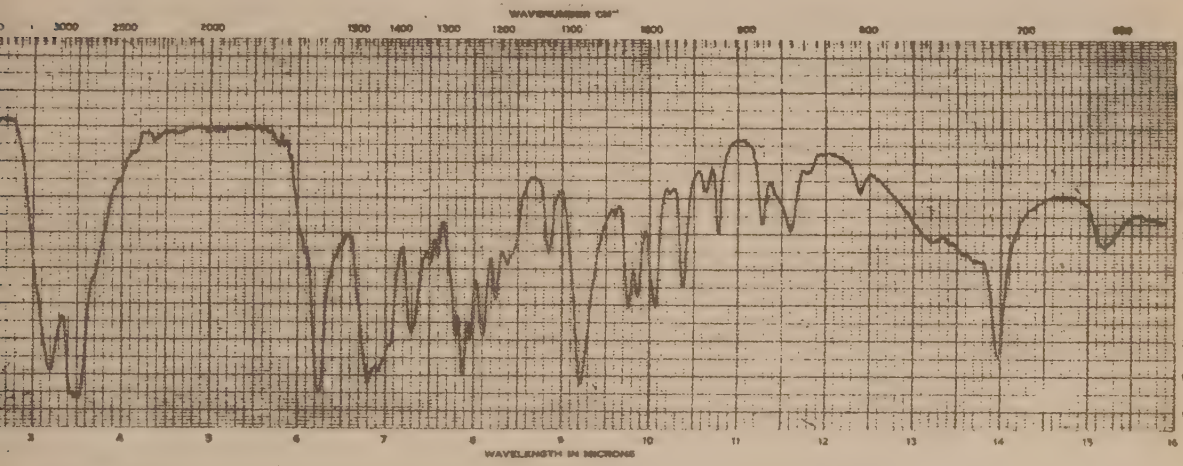
Les spectres des imidazolines palmitique et stéarique présentent les mêmes bandes que les spectres précédents, plus



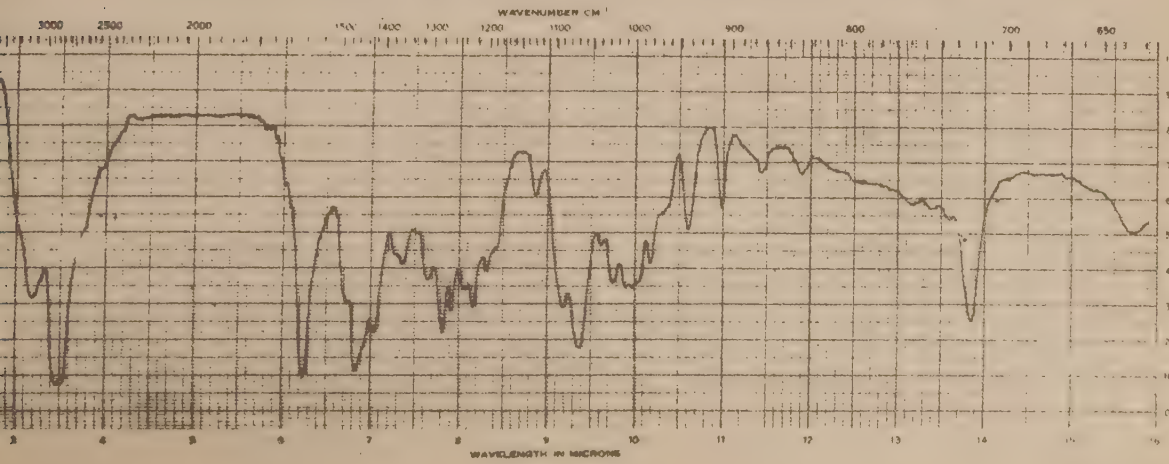
1



2



3



4

figure 15

des bandes additionnelles dûes à l'état cristallin de l'échantillon.

De 1.380 à 1.180 cm^{-1} vibration "wagging" et de 1.200 à 930 cm^{-1} de la chaine $-(CH_2)n-$ à l'état cristallin. La bande à 720 cm^{-1} est plus prononcée à l'état solide.

VI- SPECTRE - R.M.N. ET INTERPRETATION

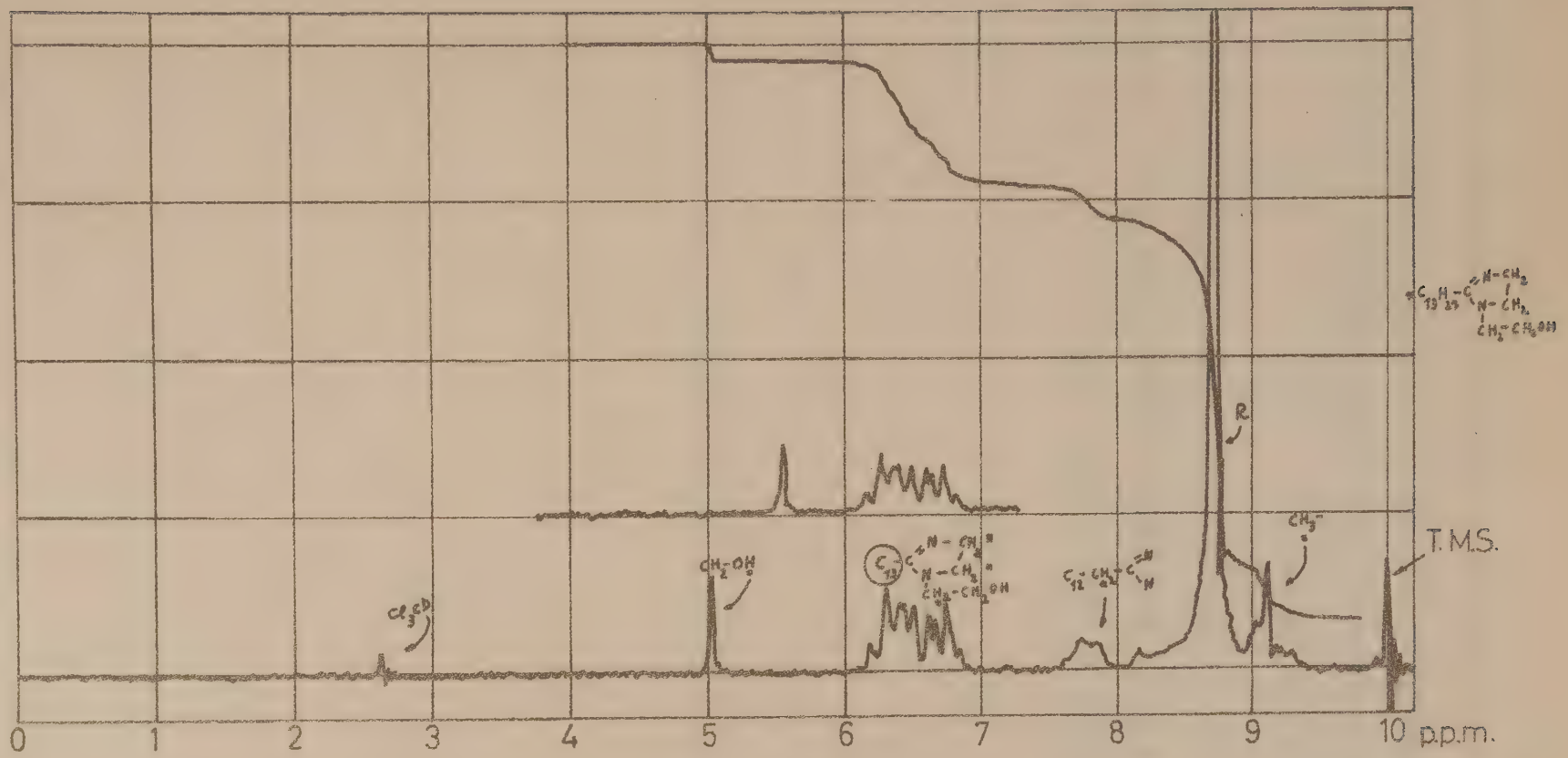
Nous avons fait un spectre de Resonance Magnetique Nucléaire sur un appareil PERKIN ELMER R.10 de l'imidazoline miristique pure, pour vérifier la structure cyclique du composé.

L'echantillon a été dissous dans du chloroforme deutéré.

Nous avons interprété le spectre de R.M.N. à l'acide de l'ouvrage de JACKMAN (31).

INTERPRETATION DU SPECTRE (figure 16)

Signal à	Donné par
5 p.p.m.	Le H de la fonction CH_2OH, ce qui est démontre par le déplacement du signal quand on fait le spectre du probléme à une plus grande dilution (voir spectre dans la partie centrale du graphique de la fig. 16)
6,1-6,9 p.p.m.	Les 8 protons des groupes méthyliques unis à N ou O.
7,6-8 p.p.m.	2 protons unis au carbone en position α par rappor au carbone 2 du cycle imidazoline.
8,7p.p.m	Protons de la chaine aliphatique
9,-p.p.m.	Protons du groupe methyle terminal



unités dans l'échelle τ

figure 16

Le nombre de protons assignés à chaque signal correspond éxactement au nombre de protons calculés à partir de la courbe intégrale, en prenant égal à 1 la valeur du proton de l'hydroxyle.

Pour que ce raisonnement soir valable il faut que l'échantillon soit totalement exempt d'eau, car celle-ci donnerait le même signal que le groupe hydroxyle.

CHAPITRE VII

D E G R A D A T I O N DE L' I M I D A Z O L I N E

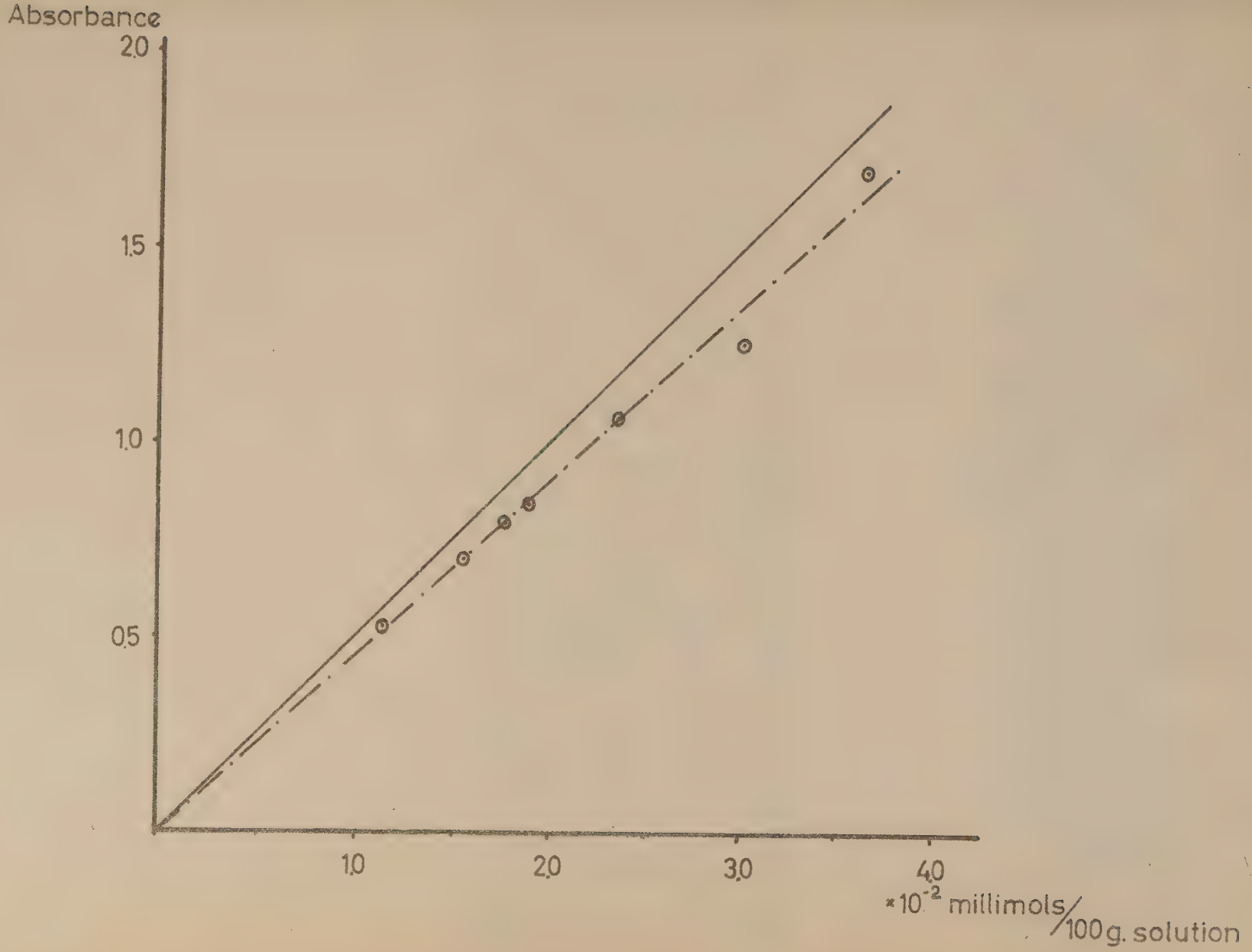
DEGRADATION DE L'IMIDAZOLINE

Nous avons passé une série de spectres U.V. de solutions d'imidazoline laurique pure, qui a subi un stockage pendant 6 mois, et nous avons eu les résultats suivants.

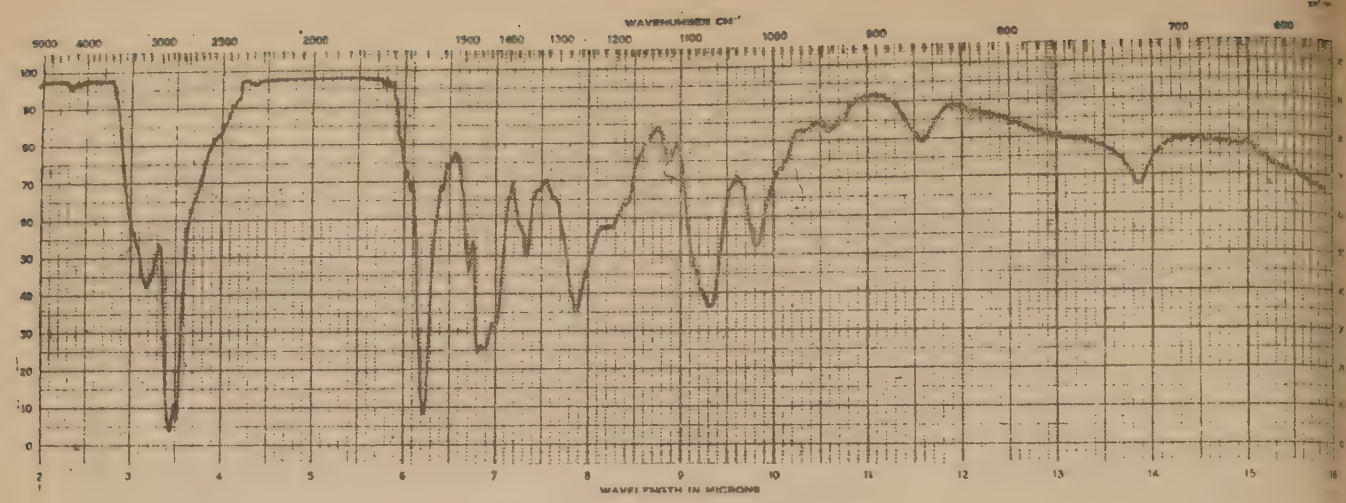
Solutions	Concentration $\frac{10^{-2} \text{ millimoles}}{100 \text{ g solution}}$	Absorbance
1	1,15	0,54
2	1,54	0,71
3	1,75	0,82
4	1,88	0,86
5	2,33	1,09
6	2,99	1,28
7	3,62	1,73

Si nous établissons le graphique de l'absorbance en fonction de la concentration d'imidazoline et que nous le comparions à celui des imidazolines pures redistillées (voir graphique 2) nous observons une déviation moyenne constante, ce qui nous permet de calculer le % d'imidazoline présent dans l'imidazoline stockée:

Concentration $\frac{10^{-2} \text{millimoles}}{100 \text{ g solution}}$	Absorbance Théorique	Absorbance Expérimentale	Imisazoline
1	0,515	0,465	90,5 %
2	1,025	0,925	90,5%
3	1,530	1,380	90,5%


Absorbance
2.0
1.5
1.0
0.5
1.0
2.0
3.0
4.0
×10⁻² millimols/100g. solution

Graphique 2



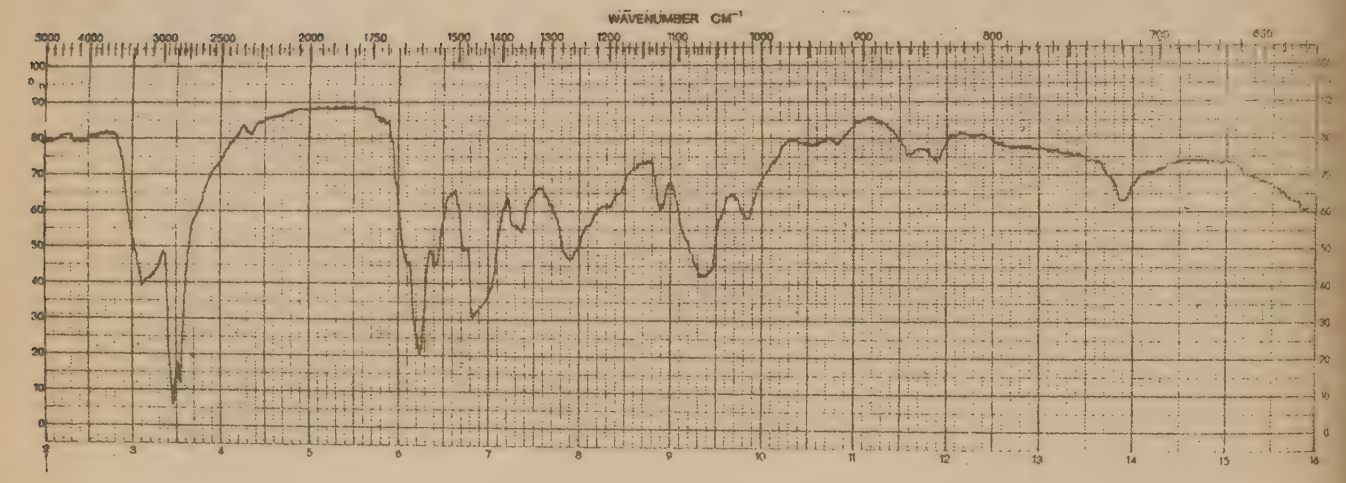


figure 18

Au cours d'un stockage prolongé l'imidazoline subit une dégradation du 10 % à peu prés.

Il y a lieu de penser à la rupture de la liaison C=N de l'imidazoline redonnant le monoamide, ce qui ne serait pas trop illogique, car sur le modèle moléculaire le cycle imidazoline a une structure trés tendue précisément au niveau de la liaison C=N.

Nous avons confirmé cette hypothèse en faisant le spectre I.R. du produit stocké, que nous comparons à celui de l'imidazoline laurique pure (voir spectres 1 et 2 sur la figure 18)

Nous constatons l'apparition des bandes Amide I et II à 1.640 et 1.550 cm^{-1} de chaque coté de la bande de vibration du groupe C=N de l'imidazoline à 1.600 cm^{-1}.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Dans le cours du présent travail avons étudié la formation des alkyl-2 hydroxiéthyl-1 imidazolines par réaction des acides gras saturés et de l'aminoéthyléthanolamine. Le chapitre I donne au aperçu bibliographique des différentes réctions qui aboutissent à la formation de dérivés comportant le cycle imidazoline dans leur molécule.

Le chapitre II décrit la purification des matières premières qui sont à la base de toute l'étude postérieure.

Le chapitre III est consacré à la description des techniques de purification des deux composés majoritaires de la réaction: monoamide et imidazoline.

Le chapitre IV renferme la mise au point de la titration en milieu non aqueux et de l'analyse spectrophotométrique U.V. de la fonction imidazoline.

Le chapitre V aborde l'étude de la réaction, le dosage des différents composants et l'influence de quelques variables de réaction : proportion molaire initiale, température , temps de réaction.

Le chapitre VI rassemble les données analytiques des imidazolines pures.

Le chapitre VII met en évidence une certaine dégradation de la fonction imidazoline au cours du stockage.

Les principaux résultats obtenus au cours de notre travail peuvent se résumer comme suit:

1- Nous avons mis au point le dosage des alkyl-2 hydroxyéthyl-1 imidazolines à chaine saturée par spectrophotométrie U.V., aprés avoir préparé la droite de calibration absorbance-concentration.

2- La téchnique spectrophotométrique U.V. permet de doser directement la fonction imidazoline, quand ce composé se trouve dans le mélange de réaction à des concentrations supérieures, à 20 %.

3- La technique spectrophotométrique U.V. différentielle permet la mise en évidence et le dosage de l'imidazoline quand la proportion est inférieur à 20 % dans le mélange réactionnel.

4- Nous avons mis au point une technique analytique pour le dosage des six composants présents dans le produit de réaction d'acide gras et d'aminoéthyléthanolamine.

5- Par Résonance Magnétique Nucléaire nous avons confirmé la structure du cycle imidazoline.

6- Nous avons mis en évidence la formation du cycle imidazoline dès que la température de deshydratation est atteinte.

7- Nous avons démontré qu'il existe de notables différences de vitesse de réaction entre l'amidation et l'estérification dans le milieu fortement alcalin employé.

8- La reaction de cyclisation se déroule de façon simultanée à celle de l'amidation.

9- Nous avons trouvé que l'augmentation de la proportion initiale de l'aminoéthyléthanolamine par rapport à l'acide gras, favorise la formation de monoamide et diminue celle de l'ester et du diamide.

10- Pour obtenir une conversion supérieure à 90 % en imidazoline potentielle(monoamide+imidazoline) il est nécessaire de travailler avec une proportion molaire aminoéthyléthanolamine acide gras de 1,4/1.

11- Nous avons démontré que la cyclisation est trés sensible à la température de réaction et que le pourcentage d'imidazoline formé, par rapport au mélange monoamide-diamide-ester-imidazoline est une fonction linéaire de la température, (de 150 à 200 ºC) avec une augmentation de 17,5% de concentration pour chaque incrément de 10ºC de température.

12- La formation d'imidazoline est une fonction linéaire du temps de réaction, tant que la proportion d'imidazcline est inférieur à 30%.

13- L'augmentation de l'imidazoline tend vers une limite, en fonction du temps de réaction, quand nous atteignons des concentrations élevées d'imidazoline,

14- Nous avons mis en évidence la dégradation du cycle imidazoline au cours du stockage, pour redonner la fonction amide de départ.

15- Nous avons déterminé des caractéristiques des imidazolines pures.

B I B L I O G R A P H I E

1.- A. HOFFMANN Ber. 1.888 , 21 , 2332

2.- A. LADENBURG Ber. 1.894 , 27 , 2.952

3.- E. KLINGENSTEIN Ber. 1.895 , 28 , 1.173

4.- G. BAUMANN Ber. 1.895 , 28 , 1.176

5.- H. CHITWOOD , E. REID J.Amer.Chem.Soc. 1.935 , 57 , 2.424

6.- J.G.Farbenindustrie Brevet Français 835.426 - 1.938

7.- E. WALDMANN , A. CHWALA et A. MARTINA Ber. 1.941,74B,1.763

8.- Soc pour l'industrie Chimique à Bâle

Brevet Anglais 514.411 - 1.939

9.- A. HILL et S. ASPINALL J.Amer.Chem.Soc. 1.939 ,61 ,822

et 3.195

10.- L. KYRIDES ,F. ZIENTY , G. STEAHLY et H. MORRILL

J. Org. Chem. 1.947 , 12 ,577

11.- L. KYRIDES , W. GROVES et F. ZIENTY

Brevet Américain 2.418.077 , 1.947

12.- Monsanto Chem. Co. Brevet Anglais 626.314 , 1.949

13.- H. MORRILL Brevet Américain 2.508.415 , 1.950

14.- R. ACKLEY Brevet Américain 2.200. 815, 1.940

15.- A. WILSON Brevet Américain 2.267.965 , 1.941

16.- A. WILSON Brevet Américain 2.355.837 , 1.944

17.- R. FERM , J. RIEBSOMER , E. MARTIN et G. DAUB

J. Org. Chem. 1.953 ,18 , 643

18.- R. FERM et J. RIEBSOMER Chem. Rev. 1.954 , 54, 593

19.- M. NAUDET , J. BALDY et P. DESNUELLE

Bull. Soc. Chim.France 1.954, 1.167

20.- K. MARKLEY - Fatty Acids (Interscience Publishers.New York 1.960)

Tome I ,522

21.- J. PEIFER Mikrochim. Acta 1.962 , 529

22.- H. MANGOLD et R. KAMMERECK

J. Amer. Oil Chem. Soc. 1.962, 39 , 201

23.- S. PALIT , M. DAS et G. SOMAYAJULU

Non Aqueous Titration (Indian Association for the Cultivation of Science. Calcutta, 1.954)

24.- S. SIGGIA , J. HANNA et I. KERVENSKY

Anal. Chem. 1.960, 22 , 1.295

25.- J. PUIGMARTI Afinidad 1.960, 287

26.- F. BAILLES et C. PAQUOT Oléagineux 1.966, 21 , 449

27.- L. KITCHEN et C. POLLARD

J. Amer. Chem. Soc. 1.947 , 69 , 854

28.- L. KITCHEN et E. HANSON

J. Amer. Chem. Soc. 1.951 , 73 ,1.838

29.- D. CHAPMAN

The Structure of Lipids (Methuen & Co.Ltd.London 1.965) 67-68.

30.- G. BEAVEN, E. JOHNSON, H. WILLIS et R. MILLER

Molecular Spectroscopy (Heywood Co. Ltd. 1.961) 249

31.- L. JACKMAN

Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry (Pergamon Press, 1.964) 51 et 72

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

"Application de méthodes physiques à l'étude structurale des agents de surface non ioniques."

Vu et approuvé:

Paris, le 26 Juin 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc. ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer:

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE